

„Ist auf dem Gebiet der in der Zahnheilkunde
verwendeten plastischen nichtmetallischen Füll-
materialien in den letzten Jahren ein Fortschritt
zu verzeichnen?“

von

WILHELM NIKOLAUS HATTEMER

1956

Aus der Klinik und Poliklinik für Zahn-, Mund und
Kieferkrankheiten der Johannes Gutenberg-Universität
Mainz

Direktor: Prof. Dr. Dr. M. Herrmann

"Ist auf dem Gebiet der in der Zahnheilkunde verwendeten
plastischen nichtmetallischen Füllmaterialien in den
letzten Jahren ein Fortschritt zu verzeichnen?"

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Zahnheilkunde
der Hohen Medizinischen Fakultät der Johannes Guten-
berg - Universität zu Mainz

vorgelegt von

Wilhelm Nikolaus Hattmer

Zahnarzt, Gau-Algesheim/Rh.

1956



Dekan: Prof. Dr. Kranz

Referent: Prof. Dr. Kluczka

Datum des Diploms 10. Okt. 1956

Inhaltsverzeichnis

- I. Einführung in die Aufgabe der Arbeit.
- II. Die Dentalzemente.
 - A. Geschichtliches.
 - B. Allgemeines.
 - C. Die Phosphatzemente.
 - D. Die Silikatzemente.
 - E. Die Silikophosphat- oder Steinzemente.
- III. Die Kunststoffe.
 - A. Allgemeines.
 - B. Verwendung in der Zahnheilkunde.
 - C. Autopolymerisierende Kunststoffe.
- IV. Die Prüfung der mechanischen Eigenschaften.
 - A. Allgemeines über Prüfmethode.
 - A₁. Prüfnormen des Bureau of Standards.
 - B. Die Herstellung der Prüfkörper.
 - C. Die Prüfung der Schlagbiegefestigkeit.
- V. Die Haftintensität und ihre Messung.
 - A. Allgemeines.
 - B. Angewandte Prüfmethode.
 - C. Prüfungsergebnisse.
- VI. Die Gewebewirkung von Füllungsmaterialien.
 - A. Allgemeines.
 - B. Gewebewirkung von Zementen.
 - C. Gewebewirkung von schnellhärtenden Kunststoffen.
- VII. Besprechung und vergleichende Wertung der Prüfmethode und ihrer Ergebnisse.
- VIII. Zusammenfassung.
- IX. Literaturverzeichnis.

I. Einführung in die Aufgabe der Arbeit.

Seit rund einem Jahrhundert finden Zemente in der Zahnheilkunde Verwendung. Obwohl in dieser langen Zeit durch die einander unterstützende, unablässige Arbeit von Wissenschaft und Praxis in mancher Hinsicht sehr befriedigende Präparate gefunden wurden, fehlt immer noch der ideale Zahnzement, der allen zu stellenden Anforderungen gerecht würde. Ja, gerade die in einer Hinsicht hervorragenden Zemente weisen oft in einer anderen schwerwiegende Nachteile auf. Auch die seit einem Jahrzehnt dahingehenden Bestrebungen, Dentalzemente weitgehend durch Kunststoffe zu ersetzen, haben bis heute nicht zum Ziele geführt, bedingt durch deren Mängel, unter denen ihr hochgradig gewebescheidendes Verhalten, auf das wir im Verlauf der Arbeit noch näher eingehen werden, am schwersten wiegt. Nun hat sich in letzter Zeit das Interesse weiterer Fachkreise der zuerst von Knappwost¹ empfohlenen Gruppe der sogenannten Gitterwerkstoffe zugewandt. Im Gegensatz zu Henkel-Jena², der sich gegen sie ausgesprochen hat, werden in der Arbeit von Knappwost sowie in einer Reihe anderer, so von Burkard und Effinger³, von Rottke⁴, von Reuss und Bernhard⁵ u.a. diesen Stoffen neben höherer Korrosionsfestigkeit, Raum- und Farbbeständigkeit und geringerer Pulpenschädlichkeit als bei den Silikatzementen vor allem eine bis 300% bessere Widerstandskraft gegenüber mechanischen Anforderungen auf Zug- und Kantenfestigkeit zuerkannt. Gerade dieser Punkt ist von grossem Interesse für die Beurteilung der Güte eines Füllungswerkstoffes, die Messung dieser mechanischen Widerstandsfähigkeit ist aber ebenso, wie auch der Begriff "Kantenfestigkeit" bisher kaum in der Literatur durch exakte vergleichende Untersuchungen ausgeführt und definiert worden, worauf ich noch näher eingehen werde; selbst die

sonst hier vorbildlichen amerikanischen Werkstoffprüfungen begnügen sich mit der Bestimmung der Druckfestigkeit, obwohl, wie Weikart⁶ nachgewiesen hat, diese unbedingt durch die Messung der Zug- und Schlagbiegefestigkeit zu ergänzen ist, da der mechanische Widerstand eines Stoffes diesen verschiedenen Anforderungen gegenüber sich sehr unterschiedlich verhalten kann. In Deutschland sind zwar in den letzten Jahren erfreulicherweise Ansätze zu methodischer Erprobung und Normung zahnärztlicher Werkstoffe festzustellen; dennoch ist es auffallend, wie stark noch in unserer Literatur Ergebnisse von Materialprüfungen differieren. Bedingt ist dies wohl hauptsächlich durch die Schwierigkeit, experimentelle Untersuchungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften von zahnärztlichen Materialien im Prüflabor unter den in der Mundhöhle herrschenden Bedingungen durchzuführen und sie gleichzeitig gut reproduzierbar zu halten. Aufgabe dieser Arbeit ist es deshalb, zunächst die physikalischen Eigenschaften der neuen Werkstoffe im Vergleich mit einer Reihe der gebräuchlichsten handelsüblichen Dentalzementpräparate mit Hilfe einer normierten, möglichst objektiven und reproduzierbaren Prüfmethodik zu untersuchen; dabei sollen auch einige autopolymerisierende Kunststoffe mit gleichem Anwendungsgebiet in diese Untersuchungen einbezogen werden. Darüber hinaus sollen diese Stoffe in ihren wichtigsten Eigenschaften, insbesondere ihrem gewebsbiologischen Verhalten einander gegenübergestellt und gegeneinander abgewogen werden.

II. Die Dentalzemente.

A. Geschichtliches.

Während die zahnärztliche Chirurgie und Prothetik schon im Ägypten der Pharaonen, in Europa bei den Etruskern ausgeübt wurden, ist kein geringerer als Hippokrates der Begründer der konservierenden Zahnheilkunde geworden. Allerdings dauerte es noch 400 Jahre, bis man über die übrigens bis ins 19. Jahrhundert hinein geübten Methoden des "Ausfeilens" und "Gravierens" hinausgehend, eine Methode zum Ersatz verlorener Zahnschubstanz fand. Andromachus benutzte als erster sein Theriak ($\text{Theriac\acute{o}s\acute{a}nt\acute{i}\acute{d}\acute{o}\tau\acute{o}s$) zum Füllen hohler Zähne. Bei diesem ersten "plastischen Material" handelte es sich nach Guttman⁷ um eine aus ca. 70 Einzelmitteln bestehende Latwerge auf der Basis von Naturharzen, ursprünglich gegen den Biss wilder Tiere gebraucht; ihre Verwendung in der Zahnmedizin war vielleicht durch die "Würmchentheorie" der Karies bedingt.

Die ersten Vorläufer unserer Zemente können wir in Deutschland im 18. Jahrhundert in einer von Hirsch⁸ angegebenen, aus Terpenzin und Kalk bestehenden, mit Leinölfirnis angemachten Steinmasse erblicken. Auf die Magnesiaoxychloridzemente, den ersten stellte Sorel⁹ 1867 mit dem nach ihm benannten Sorelkitt her, folgten die Zinkchloridzemente, die in Deutschland als Süersenscher Zement oder Pariser Zahnkittmasse bekannt wurden. Interessant ist, dass diesen Massen als Zusätze schon beigefügt waren: Glas, Kieselsäure, Medikamente und Farbstoffe. Wegen der stark ätzenden Wirkung des Zinkchlorids wurden diese Zemente aber schon bald durch die Zinkoxyphosphatzemente abgelöst, deren ersten 1877 die Gebrüder Rostaing di Rostagno unter dem Namen Dentinaene in den Handel brachten.

1879 wurde von Fletscher eine Zementmasse, die in etwa den heutigen Silikatcementen entspricht, angegeben. Eingeführt wurde

sie 1905 von Steenbock und Ascher; "Aschers künstlicher Zahnschmelz" war in Deutschland der erste transparente Zahnzement. Ebenfalls auf Fletscher gehen die Zinkoxysulfatzemente zurück (Fletschers Artificial Dentine). Die ebenfalls verwandten Bauzemente bewährten sich in der Zahnheilkunde nicht.

Basierend auf der Idee des mit Eisenstäben armierten Betons entstanden die Gitterzemente, für deren ersten 1936 Schönbeck ein Patent erhielt.

B. Allgemeines.

Zum besseren Verständnis stofflicher und physiko - chemischer Zusammenhänge sei kurz folgendes erwähnt. Unter plastischen Stoffen versteht man allgemein solche, deren Molekülschichten oder Komplexe gegeneinander verschiebbar sind und in diesem Zustand verharren können, ohne dass eine Zerreissung eintritt.

Im Gegensatz zu der Klasse der sogenannten Luftmörtel, die unter Wasser nicht abbinden und wasserlöslich sind, weshalb ihre Verwendung im wässrigen Milieu nicht möglich ist, erhärten die Wassermörtel auch unter Wasser und sind wasserbeständig. Sie werden nach dieser Eigenschaft, die im wesentlichen durch die Anwesenheit von Kieselsäure oder Tonerde bedingt ist, auch als "Hydraulisch" bezeichnet.

Dieser Einteilung entsprechend müssen wir die Zemente betrachten, unter denen wir nach der klassischen Definition Steenbocks¹⁰ zu verstehen haben: die Kombination eines festen Stoffes (oder eines Stoffgemisches) in Pulverform mit Wasser oder wässriger Lösung derart, dass ein Gemenge dieser beiden Komponenten eine Zeitlang formbar bleibt, dann erstarrt und einen festen Körper bildet. Die Gattung der mit Wasser verarbeiteten Stoffe wird dabei durch die Bauzemente und die Gipse vertreten. Der zweiten Gattung, bei der der feste Stoff mit einer wässrigen Lösung angemischt wird, gehören die Wasserglaskitte, der Sorelzement und die uns allein interessierenden Zahnzemente an.

Diese sind plastisch mit der Eigenschaft, ohne Verlust ihrer Flüssigkeitskomponente in sich selbst zu erhärten und im Idealfall unlöslich zu sein. Sie bestehen sämtlich aus einer verschiedenen zusammengesetzten Pulverkomponente, die mit einer in erster Linie H_3PO_4 enthaltenden Flüssigkeit vermischt wird, und sind daher einander in Beziehung auf ihre chemische Zusammensetzung, Verarbeitung und Abbindemechanismus recht ähnlich. Entsprechend ihrem Verwendungszweck, dem dauernden Verschluss präparierter Zahnkavitäten sowie bei Einlagefüllungen und festsitzendem Zahnersatz der Befestigung und Ausfüllung von Spalträumen zu dienen, unterscheiden wir ausser den nur für temporäre Zwecke Verwendung findenden provisorischen oder Verschlusszementen ihrem Aufbau nach folgende Gruppen:

1. Die Phosphatzemente
2. Die Silikat- oder Transparentzemente
3. Die Silikophosphat- oder Steinzemente.

Der gesonderten Betrachtung dieser Stoffe will ich mich im folgenden zuwenden.

C! Die Phosphatzemente.

Weiterentwickelt aus dem bereits erwähnten Dentinaäne der Gebrüder Rostaing, bei dem das Pulver aus Zinkoxyd, die Flüssigkeit aus Pyro- und Metaphosphorsäure bestand, enthält die Pulverkomponente der heutigen Phosphatzemente als Grundlage gleichfalls stark geglühtes, karbonatfreies Zinkoxyd, daneben geringere Zusätze von Silizium-, Aluminium-, Wismut- und Magnesiumoxyden und Farbstoffen. Orthophosphorsäure ist bei der Flüssigkeit an die Stelle der Pyro- und Metaphosphorsäure getreten. Da die Herstellerfirmen die genaue Zusammensetzung von Pulver und Flüssigkeit ihrer Präparate als ihr Fabrikationsgeheimnis nicht bekannt geben, bringe ich im Folgenden die Analysen einer Reihe von Phosphatzementen, die vom grössten Materialprüfungsamt der USA, dem "National

Bureau of Standarts" veröffentlicht wurden ¹¹. Es ist anzunehmen, dass die Zusammensetzung der entsprechenden deutschen Präparate von diesen Formeln nicht wesentlich abweicht.

Präparat	ZnO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	Verschiedenes
A	99,7		0,1	0,1		
B	98,0				1,9	
C	99,4		0,6	0,1	0,04	
D	90,2	9,4	0,4	0,07		
E	89,5	9,4	0,3			BaCrO ₄ 0,8
F	89,3	9,4	0,3	0,1		CuO 0,02; BaCrO ₄ 1,0
G	88,0	9,4	0,8		1,8	
H	89,1	4,0	1,8	0,5	4,5	
I	83,1	7,2	0,1	0,04		BaSO ₄ 8,2; CaO 1,4
K	84,0	7,2	4,9	1,0		

Tab. 1

Quantitative Zusammensetzung des Pulvers von Zinkoxyphosphatzementen in %.

Die chemische Analyse der Flüssigkeiten zu den Pulvern dieser Tabelle ergab folgendes:

Präparat	PO ₄	Al	Zn	Mg
A	55,2	3,1		41,6
B	4,36	2,7		
C	57,3	2,1	10,0	
D	59,9	2,9	2,0	
E	57,9	2,8		0,3
F	61,1	2,8		
G	64,0	3,2		
H	64,2	2,7	0,9	
I	64,9	2,9		
K	54,6	2,3	10,3	

Tab. 2

Quantitative Zusammensetzung der Flüssigkeit von Zinkoxyphosphatzementen in %.

(Pulver und Flüssigkeit gleicher Bezeichnung gehören jeweils zusammen).

Der Pulverkomponente nach lassen sich diese Phosphatzemente in drei Klassen einteilen: Bei A-C handelt es sich -von den Farbzusätzen und wohl zufälligen Beimengungen abgesehen- um reine Zinkoxydpulver. D-G enthalten, wiederum im wesentlichen, Zinkoxyd und Magnesiumoxyd im Verhältnis von etwa 9:1. In H-K ist der Hauptkomponente Zinkoxyd noch neben Magnesium- und Siliziumoxyd u.a. Bariumsulfat, Wismutoxyd und Calciumfluorid beigelegt.

Die Flüssigkeiten enthalten als Hauptbestandteil Orthophosphorsäure in freier und abgesättigter Form, sodann wohl die sauren Phosphate der Metalle Magnesium bzw. Zinn und Aluminium.

Die Zemente der zweiten Klasse zeigten dabei nach den Untersuchungen des Bureau of Standards die besten physikalischen Eigenschaften.

Bei den zur Erzielung von braunen, gelben oder grauen Farbtönen zugesetzten Färbestoffen handelt es sich um Metalloxyde oder Erdfarben, Braunstein und Oker.

Die zum Einsetzen von Gussfüllungen, Kronen und dgl. verwandten schnellhärtenden Phosphatzemente unterscheiden sich von den normalhärtenden durch grössere Feinheit des Korns (Mahlfeinheit) oder Konzentrationsänderung der Flüssigkeit, Verlängerung der Abbindezeit wird durch Reaktionsverlangsamung im Pulver oder teilweise durch Neutralisierung der Flüssigkeits-Säure erzielt. In der Hand des Zahnarztes liegt es ausserdem, durch niedrigere Temperatur der Anmischplatte, geringere Pulvermenge zur gleichen Menge Flüssigkeit oder kleinere wiederholte Zugabe von Pulver, sowie durch seine Anmischtechnik die Zeit des Erhärtens zu verzögern. Die Klebefähigkeit der noch nicht erstarrten Masse stellt die Anfangskomponente der wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Phosphatzemente, der Haftfestigkeit dar. Beim erhärteten

Zement entfällt die Klebkraft, die dauernde Haftfestigkeit ist grösstenteils durch mechanische Retention bedingt.

Die Chemismen des Abbindevorgangs sind noch nicht restlos geklärt, ja nach Schönbeck¹² lässt sich für die Zahnzemente eine Reaktionsgleichung auch nur sehr schwer aufstellen, da nach ihm eine erhärtete Füllung ein mechanisches Gemenge darstellt, bedingt durch das Ablaufen physikalischer Vorgänge, die zur Bildung einer festen Lösung führen. Jedenfalls entsteht bei Einwirkung von Orthophosphorsäure auf Zinkoxyd über die Zwischenstufen des primären und sekundären sauren Phosphats ein tertiäres, kristallwasserhaltiges Neutralsalz ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), entsprechend dem in der Natur vorkommenden Hopeit, was durch röntgenologische Untersuchungen von Halla und Kutzelnigg und mikroskopische Untersuchungen im polarisierten Lichte von Krieger¹³ festgestellt werden konnte. Da das Zink die Neigung zur Bildung basischer Salze besitzt, kommt es bisweilen auch zur Bildung des basischen Zinkphosphats ($\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2$), was Krieger bestätigte. Diese Hauptreaktion, die wohl noch von verschiedenen Nebenreaktionen begleitet ist, führt zunächst zu einem sauren Phosphatgel; dieses wird durch Zinkoxydaufnahme in ein kristallines Gefüge verwandelt, welches wiederum unter Bildung von Oxyphosphat durch die Speichelwirkung wohl im Laufe der Zeit einem Versteinerungsvorgang unterliegt. Infolge ihrer Zusammensetzung, die ihr indifferentes Verhalten dem Körpergewebe gegenüber, gleichzeitig aber auch ihr kreidiges, stumpfes Aussehen bedingt, finden die Zinkoxyphosphatzemente Verwendung zum Pulpenschutz, bei der Befestigung von fixem Zahnersatz und zur Wurzelfüllung. Folgende Eigenschaften müssen deshalb bei ihrer Verwendung gefordert werden:

- 1.) Physikalische und chemische Widerstandsfähigkeit
- 2.) Gute Haftfähigkeit
- 3.) Gewebeunschädlichkeit

Ausserdem sollen sie volumenbeständig, feinkörnig und leicht zu verarbeiten sein.

D. Die Silikatzemente.

Der Mangel an Transparenz der Phosphatzemente war die Veranlassung zur Schaffung der Silikatzemente, die in ihren Eigenschaften nach Steenbock "bis dicht an die Grenze des auf dem Wege der Zemente überhaupt Erreichbaren" heranzugehen schienen. Jedoch zeigte sich bald, dass ihre Verwendung fast im Regelfalle zur Nekrose der Pulpa führt. Auch eine Auflösung und Verfärbung der Füllungen wurde beobachtet. Ein Blick auf die Fachliteratur dieser Zeit gibt uns ein Bild von der Enttäuschung, die dieses scheinbar so ideale Füllungsmaterial bald hervorrief. Als bald von verschiedenen Stellen einsetzende Prüfungen der Bestandteile des Zements machten eine ganze Reihe von Faktoren für die Pulpenschädigung verantwortlich. Kreis und Pape gelang es im "Ascher I" 0,46% As_2O_3 nachzuweisen, das als natürliche Verunreinigung der Flüssigkeit vorlag und für die Pulpenschäden verantwortlich gemacht wurde. Obwohl sogleich das arsenfreie "Ascher II" hergestellt und in der Folge grösster Wert auf die Reinheit der Rohstoffe gelegt wurde, hielt die "Giftwirkung" der Silikatzemente an, als deren Träger verschiedene Bestandteile der Komposition angesehen wurden. Im Folgenden bringe ich die Analyse einiger handelsüblicher Silikatzemente (nach Kellermann und Lauven¹⁴).

Präp.	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Ca	F	Na_2O	Na	P_2O_5	Verschieden.
A	47,2	33,1	10,4			8,7			
B	44,0	21,4	13,6			2,6		7,6	4,8 BeO , 0,3 NiO 0,3 Sr
C	32,0	29,5		8,6	14,3		7,3	5,8	

Präp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Ca	F	Na ₂ O	Na	P ₂ O ₅	Verschieden.
D	39,9	27,7		5,9	15,4		6,6	4,0	
E	35,1	29,9		7,9	14,2		7,3	5,4	0,2 Fe ₂ O ₃
F	37,7	31,7		6,2	12,9		7,4	3,3	
G	43,7	28,1		6,7	12,2		7,6	2,2	0,5 Li ₂ O
H	39,7	35,8		3,2	11,0		6,5	3,9	
I	40,1	29,8		6,6	14,3		6,3	3,5	

Tab. 3

Quantitative Zusammensetzung des Pulvers von Silikatzementen in
Gewichts %.

Dazu die Flüssigkeiten

Präparat	Al	Zn	Mg	H ₃ PO ₄	H ₂ O
A	1,9	7,7		62,1	28,3
B	2,1	6,2	0,1	54,0	37,6
C	2,1	2,5	0,7	58,6	36,1
D	2,3	5,6		48,8	43,3
E	2,4	3,1	0,8	57,9	35,8
F		9,1		50,2	40,7
G	2,5	5,8		53,3	38,4
H		8,9		50,2	40,9
I	1,9	4,4		49,6	44,1

Tab. 4

Quantitative Zusammensetzung der Flüssigkeit von Silikatzementen in
Gewichts % (Pulver und Flüssigkeit gleicher Bezeichnung gehören jeweils
zusammen).

Die Pulver bestehen also im wesentlichen aus durchscheinende
Phosphate liefernden Basen wie Aluminiumoxyd, Calciumoxyd, Mag-
nesiumoxyd, Berylliumoxyd u.a. in Form leicht spaltbarer Ver-
bindung mit Kieselsäure, also Silikaten dieser Basen, die durch

Schmelzung als amorphe Gläser gewonnen oder auf kaltem Wege als durchscheinende Gallerten hergestellt sind.

Die Flüssigkeit ist eine Mischung von Ortho-, Meta- und Pyrophosphorsäure mit phosphorsauren Salzen von Aluminium, Zink und Magnesium. Durch ihren hohen Wassergehalt ist sie stark dissoziiert und reagiert deshalb saurer als die Flüssigkeit der Phosphatzemente.

Für die Gewebsschädigung nun wurde von Dalma und Czerney¹⁵ eine Bildung von freiem Fluorwasserstoff aus dem Fluor oder den Fluorsalzen des Pulvers (Heyden und Stolley¹⁶), von Diek¹⁷ und Rawitzer das Beryllium verantwortlich gemacht. Nach Asch kommt die schädliche Wirkung der Tonerde-Phosphorsäure zu, nach Knappwost den Aluminiumphosphaten, nach Doubleday und Rebel der Kieselsäure. Auch Volumenschwankungen und dadurch bedingte mangelnde Bakterien-dichte werden angeführt, was allerdings Dolder¹⁸ ablehnt; dieser nimmt vielmehr eine Pulpenschädigung durch die Insulte des Bohrens und Schleifens und zur Sekundärkaries führendes unsachgemässes Arbeiten an.

Wenn auch alle diese Faktoren nicht ganz von der Hand zu weisen sind, kommt die grösste Bedeutung doch wohl der Wirkung der Phosphorsäure zu, was zuerst von Ottolengui, Morgenstern¹⁹ und Kulka²⁰ festgestellt wurde. Die Meinung ist geteilt, ob in erster Linie die freie Säure, wie sie nach Chr. Greve²¹ bei langsamem Abbinden noch längere Zeit vorhanden oder nach Leichenbach als Überschuss bei zu dünnem Anmischen des Füllmaterials vorliegend, eine Rolle spielt, oder ob die Wirkung von konstantem Vorhandensein saurer Salze abhängt, wie Fasoli²² meint. Jedenfalls liegt der pH-Wert des frisch applizierten Zements nach Eberly, Kellermann und Lauven, sowie nach Heyden²³ unter 5,4 (grösster Säurewert nach 1 Stunde mit ca. pH=4,8) einem Wert also, der bei

längerer Einwirkungsdauer zu Gewebs- und Pulpenschädigung führt, weshalb die Qualität eines Materials auch wesentlich nach der Geschwindigkeit der Bildung sekundärer und tertiärer Phosphate auf Kosten der primären und dadurch bedingten Erhöhung des pH-Wertes zu bemessen ist. Ausserdem ist der Schutz der Pulpa durch eine Unterfüllung mit Phosphatzement zu gewährleisten. Dessen Gewebsunschädlichkeit ist im Gegensatz zum Silikatzement durch den anderen Mechanismus des Abbindevorgangs bedingt. Während nach Schönbeck die Säure von den Phosphatzementen "wie Wasser vom Mehl festgehalten" wird, wird sie bei den Silikatzementen durchgelassen "wie Wasser vom Sand".

Die Säure trifft nämlich nicht auf freie, basische Stoffe wie beim Phosphatzement, sondern auf die oben erwähnten Verbindungen des Pulvers, die sie erst spalten muss. Daher erfordert der Abbindevorgang längere Zeit. Durch die Methode des Anmischens, sofortige Zugabe grösserer Pulvermenge, schnelles und kräftiges Anmischen und breites Ausstreichen wird die Oberfläche jedes einzelnen Kornes mit einem Flüssigkeitsfilm umgeben. An der Kornoberfläche kommt es zunächst zur Bildung von Metallphosphaten, besonders des Aluminiums: gleichzeitig bildet sich durch Abspaltung und Hydratation von Kieselsäure ein räumliches Netzwerk winziger Quarzkristalle, das bedeutende Wassermengen zu binden vermag. Infolge dieser Wegnahme des freien Wassers durch das Kieselsäuregel verliert die Masse ihre Plastizität, sie wird starrer und bindet ab. Das Gel schliesst die restierenden Silikatkörner, die an der Oberfläche von sekundären Phosphaten umgeben sind, im Innern aber in der Hauptsache aus Oxyden bestehen, ein. In diesem halbfesten Zustand bilden sich allmählich durch Einwirkung der Oxyde auf die Phosphate tertiäre Phosphate aus. Gleichzeitig mit dieser Verfestigung des Systems geht eine gewisse Schrumpfung vor sich, die sich in Rela-

tion zu der beim Anmischen verwendeten Flüssigkeitsmenge befindet.

Im Ganzen gesehen haben wir im Gegensatz zu den Phosphatzementen, bei denen am Ende des Reaktionsverlaufs gewissermassen eine Versteinerung steht, bei den Silikatzementfüllungen ein mehr "lehen-des" Gefüge vor uns, was auch daraus ersichtlich ist, dass sie zeitlebens vor Austrocknung zu schützen sind, da es sonst zu Schrumpfung und Transparenzverlust kommt. Allerdings müssen sie während des Füllvorgangs, sowie 12-24 Stunden danach sorgfältig vor Wasserzutritt geschützt werden. In der Praxis wird man dies durch Schutzmassnahmen, wie einen Lacküberzug und dgl. zu erreichen suchen.

Bei ihrer Verwendung zum Ersatz von Defekten im Frontzahnbereich sind an Silikatzemente ausser den schon bei den Phosphatzementen genannten noch folgende Anforderungen zu stellen:

- 1.) Transparenz
- 2.) Hohe mechanische Festigkeit, insbesondere Kantenfestigkeit
- 3.) Farbbeständigkeit.

E. Die Silikophosphat- oder Steinzemente.

Die Überlegung, durch eine Kombination von Phosphat- und Silikatzementen die Vorzüge beider, nämlich die Gewebeverträglichkeit und Haftfestigkeit des einen Materials mit der grösseren mechanischen und chemischen Widerstandsfähigkeit des anderen vereinen zu können, hat zur Schaffung der Steinzemente geführt. Sie sind als Zinkphosphatzemente zu betrachten, denen zur Verbesserung ihrer Widerstandsfähigkeit, vor allem physikalischen Einwirkungen gegenüber, Silikate zugesetzt sind.

Im folgenden gebe ich die Analyse zweier Steinzemente (aus Rebel⁹ und Kellermann¹⁴):

Präp.	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	CaF ₂	P ₂ O ₅	Verschiedenes
A	27,1	39,2	15,6	0,2	7,2	0,5	Bi ₂ O ₃ 8,8 Farbz. 0,7
B	53,2	15,6	14,6		9,1	2,1	Na 2,9 MgO 2,3 Fe ₂ O ₃ 0,1

Tab. 5

Quantitative Zusammensetzung des Pulvers von Steinzementen in %
und

Präp.	H ₃ PO ₄	H ₂ O	Al	Zn	Mg
A	61,1	30,3		8,6	
B	57,5	63,3	2,4	3,1	0,7

Tab. 6

Quantitative Zusammensetzung der Flüssigkeit von Steinzementen in %.

(Pulver und Flüssigkeit gleicher Bezeichnung gehören jeweils zusammen.)

Das Pulver der Steinzemente, das sowohl Zinkoxyd als auch Ton und Kieselsäure enthält, besteht je nach der Herkunft des Fabrikats aus 50 - 80% Silikat- und 50 - 20% Zinkphosphatmasse. Die Gewebeunschädlichkeit der Flüssigkeit ist nach Falk²⁴ wie bei den Phosphatzementen durch die höhere Basizität der Pulverkomponente verursacht, die eine rasche und vollständige Neutralisierung der Säure bedingt. Die Mechanismen des Abbindevorgangs der Steinzemente entsprechen je nach ihrer Zusammensetzung den oben für die Phosphat- und Silikatzemente beschriebenen, mit den sich hieraus ergebenden Konsequenzen. Ihr Verwendungszweck als Füllungsmaterial zum Ersatz von Defekten, vornehmlich im Seitenzahnbereich ist bedingt durch ihre Eigenschaften. Neben einer relativ geringen Haftfestigkeit und schwachen Transparenz haben sie eine hohe physikalische und chemische Widerstandsfähigkeit. In jüngster Zeit ist ihr Anwendungsbereich dadurch verbreitert worden, dass sie im Gegensatz zu den Amalgamen keine gesundheit-

lichen Gefahren in sich schliessen, wie sie etwa durch den Begriff des "Polymetallismus im Munde" angedeutet sind.

III. Die Kunststoffe.

A. Allgemeines.

Der Name Kunststoffe besagt an sich nur, dass es sich hierbei um synthetisch hergestellte Produkte handelt; heute dient er als Bezeichnung für eine früher auch Kunstharze genannte Gruppe synthetisch gewonnener organischer Stoffe, die aus hochmolekularen (polymolekularen) oder makromolekularen Verbindungen bestehen. Ermöglicht wurde ihre systematische Entwicklung vor allem durch Staudingers²⁵ Forschungen auf dem Gebiet der makromolekularen Stoffe. Sie werden nach ihrer Darstellungsweise folgendermassen eingeteilt:

- 1.) Aus Naturstoffen hergestellt Kunststoffe
 - a) aus makromolekularen Naturstoffen
 - b) aus niedermolekularen Naturstoffen.
- 2.) Vollsynthetisch hergestellte Kunststoffe durch
 - a) Polykondensation
 - b) Polyaddition
 - c) Polymerisation
 - d) Modifizierung echter Kunststoffe.

Bei den Kunststoffen, die aus Naturprodukten hergestellt werden, ist noch zu unterscheiden zwischen den aus dem Pflanzenreich stammenden, wie z.B. dem Naturgummi und den Zelluloseprodukten oder den aus tierischen Ausgangsprodukten wie dem Kasein entwickelten.

Die echten oder vollsynthetisch gewonnenen Kunststoffe dagegen basieren auf den Grundrohstoffen der chemischen Industrie wie Kohle, Wasser und Kalk. Die grundlegende Erkenntnis über ihren

Aufbau, wie überhaupt den der organischen Werkstoffe war die ihres Bestehens aus Makromolekeln. Diese Molekeln bestehen aus mindestens 10^3 Atomen, was bedeutet, dass sie ein Molekulargewicht von 5000 besitzen (Staudinger²⁶); die obere Grenze ist noch nicht bestimmt, jedoch sind bereits Riesenmoleküle mit mehr als 10^6 Atomen und einem Molekulargewicht von $6 \cdot 10^6$ bekannt. Ein weiteres Kennzeichen der makromolekularen Stoffe ist ihre Nicht-trennbarkeit in chemische Einzelindividuen. Ihre Moleküle sind verschieden gross und besitzen entsprechend ein verschiedenes Molekulargewicht. Die Stoffe stellen Molekelgemische mit einer grossen Zahl von Grundmolekeln dar, weshalb sie auch Polymere genannt werden (Kern und Kämmerer²⁷). Die Anordnung der Molekeln erfolgt in einem Feinbau in Ketten, Netzen und Bändern, aneinanderengelagert sind sie linear als Faden- oder Kettenmoleküle oder als Kugelmoleküle in sphärischem Aufbau. Die Kugelmoleküle eines Stoffes mit sehr hohem Molekulargewicht, wie des Jodbenzozglykogens, können im Elektronenmikroskop sichtbar gemacht werden. Die vielfältige Verwendung, die die Kunststoffe gefunden haben, ist bedingt durch die Tatsache, dass mit dem steigenden Molekulargewicht eine Erhöhung von Schmelz- und Siedepunkt, Dichte und Härte und eine geringere Löslichkeit verbunden ist. Ausserdem besitzen sie infolge der Grösse ihrer Moleküle und ihres Aufbaus eine grosse Widerstandsfähigkeit thermischen und chemischen Einflüssen gegenüber, sind leicht auch zu komplizierten Formstücken zu verarbeiten und haben ein niedriges spezifisches Gewicht. Ihre Herstellung geht von niedermolekularen Stoffen aus, wobei die gleichen Ausgangsstoffe auf verschiedenen Wegen in gleiche Endprodukte überführt werden können, weshalb ihre Einteilung auch nach ihrer Darstellungsweise erfolgt, wie oben bereits angeführt.

Die Polykondensation (aus verschiedenen Stoffen) bedient sich derselben Kondensationsreaktionen, wie sie auch bei den Niedermolekularen ablaufen, z.B. der Esterbildung aus Säuren und Alkoholen, also der Reaktion zweier oder mehrerer Moleküle unter Abspaltung von Stoffen, die aus den reagierenden Gruppen stammen. Bieten nun die Reaktionsprodukte Möglichkeiten zu weiteren Kondensationsreaktionen, deren Produkte wiederum neue entsprechende Reaktionen eingehen -dieser Vorgang wiederholt sich öfters- so entstehen über verschiedene Zwischenstufen makromolekulare Stoffe; als Beispiel für diese Darstellungsart sei die Herstellung des Bakelits aus Phenol und Formaldehyd genannt, wobei Wasser austritt. Bedingt ist dieser Umwandlungsvorgang dadurch, dass sich an den Molekeln der Ausgangsstoffe zwei oder mehr Substitutionsreaktionen unter Verknüpfung durch Covalenzen abspielen können, weshalb man auch von substituierender Polykondensation spricht; dieser Vorgang ist nicht reversibel. Ähnlich sind die Abläufe bei der Polyaddition, die auf der Additionsfähigkeit einiger sehr reaktionsfähiger Gruppen, wie z.B. der Isocyanat- oder Kettengruppierung gegenüber Alkoholen oder primären und sekundären Aminen beruhen. Hier erhält man linear verknüpfte makromolekulare Stoffe, über die Zwischenstufen von Diisocyanaten, Diolen bzw. Diaminen. Die Polyaddition kann deshalb auch als additive Polykondensation aufgefasst werden. Die Polymerisation geht von cyclischen oder ungesättigten Verbindungen aus. Hier erfolgt ein Zusammenschluss vieler Moleküle aus gleichen Stoffen zu einem Endprodukt ohne Zwischenstufen und ohne Abspaltung eines Reaktionsproduktes. Formal gesehen ist der Zusammenschluss bedingt durch das Öffnen der Ringsysteme und den Zusammenschluss der Bruchstücke oder die Anregung der Doppel- oder Mehrfachbindungen und die Addition vieler Einzelmoleküle z.B. zu langen Molekülketten, die als exothermer Vorgang unter Austritt

beträchtliche Wärmemengen vor sich geht. Dieser Vorgang kann durch Wärme, Licht und chemische Katalysatoren (Metallhalogenide, Peroxyde, Sulfinssäure) beschleunigt werden.

Bei der Durchführung der Polymerisation unterscheidet man verschiedene Arten:

- a) Die Polymerisation in Substanz oder Blockpolymerisation ohne Zusatz eines Lösungsmittels;
- b) Die Lösungspolymerisation unter Zusatz eines mit dem Monomeren mischbaren Lösungsmittels;
- c) Die Emulsionpolymerisation, wobei das Monomere meist in Wasser mittels Emulgatoren emulgiert wird, die Emulsionen werden als solche verwandt oder das Polymerisat durch Ausfällung gewonnen.
- d) Die Perl- oder Suspensionpolymerisation, wobei das Monomere in Wasser in Tröpfchenform suspendiert wird und das Polymerisat in Perlform ausfällt.

Der Polymerisationsvorgang besteht aus den Phasen;

- a) Der Startreaktion, wobei die monomeren Teilchen aktiviert werden,
- b) Der Wachstumsreaktion, bei der sich die Molekülketten bilden und
- c) der Abbruchreaktion, die zur Stabilisierung des Makromoleküls führt.

Der Polymerisationsgrad bezeichnet den Umfang der Polymerisation und die erzielte Molekülgrösse. Diese und die Kettenlänge bedingen die Güte des Produkts.

B. Verwendung in der Zahnheilkunde.

Ende der zwanziger Jahre wurde erstmals versucht, einen Kunststoff im Munde zu verwenden. Das auf Zellulosebasis gewonnene Zelluloid (Hekolit u.a.), also ein aus pflanzlichen Naturpro-

dukten (Zellulose) hergestellter Kunststoff zeigte aber Farbveränderungen und Quellungerscheinungen und fand deshalb wenig Anklang. 1936 erschienen die ersten befriedigenden Präparate, gleichzeitig in den USA das Vernonite, in Deutschland Paladon und Gingivist. Es handelt sich bei allen dreien um Abkömmlinge der bereits achtzig Jahre zuvor von Ettenbacher gefundenen Acrylsäure um Methacrylprodukte. Diese gehören zur Klasse der Polymerisationskunststoffe; die chemische Reaktion ist durch die Doppelbindung zwischen α - und β -C Atom bedingt. Ein bekanntes Acrylderivat ist auch das Plexiglas, wie überhaupt die Erforschung der Acryllate zunächst unter dem Gesichtspunkt ihrer Verwendung als Haftmittel oder "Organisches Glas" erfolgt war.

Auch die anderen heute in der Zahnheilkunde gebrauchten Kunststoffe gehören praktisch ausnahmslos zu den Polymerisationskunststoffen; genannt seien ausser den Acrylaten, die besonders in letzter Zeit vielverwendeten Vinylderivate und die Polystyrolle. Nach ihrer Verarbeitungsart unterscheidet man nach Haefeli²⁷ und Wild²⁸ zwischen den im sogenannten Trockenverfahren thermoplastisch verarbeiteten und den im "Nassverfahren", aus Pulver und Flüssigkeit angeteigten und mit Hilfe der oben erwähnten Aktivatoren auspolymerisierten Präparaten.

Die erstgenannten - zu ihnen gehörte beispielsweise das oben bereits genannte Gingivist - werden fertig polymerisiert als Platten oder Pulver geliefert und können, durch Hitzeanwendung plastisch geworden, unter Druck in einer Gipsform in die gewünschte Form gebracht werden. Da bei dieser Arbeitsmethode aber oft mangelhafte, ungenaue oder schadhafte Werkstücke erzielt werden, finden im allgemeinen nur noch Monomer-Polymergemische als Pulver und Flüssigkeit Verwendung. Dabei ist dem Flüssigkeits-Monomer, um ein unerwünschtes vorzeitiges Polymerisieren zu ver-

hüten ein Stabilisator (meist Hydrochinon) zugesetzt. Wird nun das Pulver mit der Flüssigkeit gemischt, kommt es, da im allgemeinen die polymeren Stoffe in den Monomeren löslich sind, an der Oberfläche der Pulverkörner zu Quellungs- und Lösungserscheinungen. Nach Eintreten des durch den jeweiligen Aktivator (hier Wärme) beschleunigten Polymerisationsvorgang verfestigt sich das Monomere zunehmend unter Ausbildung von Molekülketten und schliesst die durch die Oberflächenauflösung bereits, "verklebenden" (Selbach³⁰) Körner zusammen. Nach Spreng³¹ stellt bei diesem Arbeitsvorgang das Fertigpolymerisat ein heterogenes Gebilde dar, das aus drei Schichten mit verschiedenem Polymerisationsgrad besteht und zwar aus

- a) Den in die Masse eingeschlossenen Polymer-Pulverteilchen,
- b) Einer durch die Oberflächeneinwirkung des Monomeren auf diese entstandenen Übergangsschicht,
- c) Der "Kittschicht", die von dem polymerisierten Monomeren gebildet wird.

Ausserdem sind nach Untersuchungen von Santorik³² vor allem bei den "selbsthärtenden Kunststoffen", auf die ich noch näher eingehen werde, auch im völlig erhärteten Kunststoff noch grössere Mengen von freiem Monomeren eingeschlossen, das nach Schröder³³ und Santorik ebenfalls "verkittend" wirkt.

Aus dem bisher Gesagten ergibt sich, dass infolge der aus arbeitstechnischen Gründen in der Zahnheilkunde verwandten Polymerisationsverfahren die Produkte, was Polymerisationsgrad, Homogenität und Güte betrifft nicht die Eigenschaften des nur aus Monomeren hergestellten Kunststoffs erreichen können, worauf u.a. auch Bauer³⁴ hingewiesen hat. Noch ungünstiger liegen die Verhältnisse bei den als Füllungsmaterial vorwiegend Verwendung findenden sogenannten selbsthärtenden Kunststoffen, die nun zu besprechen sind.

C. Autopolymerisierende Kunststoffe.

Das unstabilisierte Monomer besitzt die Neigung, im Laufe der Zeit zu polymerisieren. Da diese Methode für rasch herzustellen-
de Werkstücke aber keine Verwendung finden kann, kann man, wie
ich bereits gezeigt habe, über die thermoplastische Verarbeitung
des fertigen Polymerisats zu der sogenannten "chemoplastischen"
(Bauer³⁵) Methode, indem man bereits polymerisiertes (Perlacry-
lat-) Pulver mittels Flüssigkeits-Monomerem "plastifizierte" und
anschliessend die plastische Masse mehr oder minder vollständig
mit Hilfe von Aktivatoren auspolymerisierte.

Bei den "selbsthärtenden" Kunststoffen verzichtete man, um Zeit
und die zur Wärmepolymerisation nötigen Apparate zu ersparen
oder um die Plastizität des Stoffes auszunutzen (z.B. bei Fül-
lungen, Wurzelfüllungen u. dgl.) auf die Wärme als Aktivator
und benutzt stattdessen ein System von Katalysatoren. Dabei ist
die Bezeichnung selbsthärtend irreführend, da damit wohl am
besten der Vorgang am Monomeren ohne Stabilisator bezeichnet
wird, während die Autopolymerisation durch einen Katalysator in
kurzer Frist durchgeführt wird; darauf hat unter anderem Spreter
v. Kreudenstein³⁶ mit Recht hingewiesen.

Es liegt also hier wiederum ein Monomer als Flüssigkeit und ein
Polymer als Pulver vor; nach den zur Verwendung kommenden Reak-
tionsbeschleuniger-Systemen kann man zwei Typen unterscheiden.
Bei dem "Redox-System" wird die Reaktion durch Reduktions- und
Oxydationsvorgänge (daher der Name) in Gang gesetzt, die im
Augenblick des Mischens einsetzen. Dies wird dadurch erreicht,
dass dem Pulver und der Flüssigkeit Acceleratoren und Katalysa-
toren zugesetzt sind und zwar folgendermassen: Die monomere Flüs-
sigkeit enthält ausser dem bereits erwähnten Hydrochinon-Stabi-
lisator, der zugesetzt ist, um die wirkliche, allmähliche Selbst-

polymerisation zu verhindern, einen Accelerator. Bei diesem handelt es sich heute meist um ein tertiäres aliphatisches (z.B. Tributyl- oder Trihexylamin) oder aromatisches (z.B. Dimethylanilin) Amin. Dem polymeren Pulver ist ausser den Farbstoffen eine Katalysatorsubstanz beigemischt und zwar ein organisches Peroxyd, vor allem Benzonylperoxyd. Dieses ist im Monomeren löslich. Werden nun Pulver und Flüssigkeit gemischt, kommen Accelerator und Katalysator zusammen und bilden den Redox-Komplex. Die chemisch äusserst aktiven Amine bewirken ein Freiwerden von Sauerstoff aus den Peroxyden, der wiederum die Polymerisation in Gang bringt. Nach Castagnola³⁷ läuft diese vermutlich über eine Sauerstoffanlagerung an die ungesättigte (Vinyl-) Gruppe der Monomeren. Im übrigen entspricht der Reaktionsvorgang dem bereits oben geschilderten, mittels Wärme-Aktivator ablaufenden, nur dass er innerhalb weniger Minuten durchgeführt ist; dies beeinträchtigt allerdings wiederum Polymerisationsgrad und Homogenität.

Da das "Redox-System" vor allem den Nachteil hat, dass sowohl das durch Oxydation von Hydrochinon entstehende Chinon als auch die Amine infolge ihrer Oxydierung die Füllung verfärben, benutzt man in den letzten Jahren in zunehmendem Masse verschiedene Sulfinsäuren als Katalysator; dabei kommen von diesen organischen Derivaten der schwefligen Säure vor allem die Ortho- und Paratoluolsulfinsäure zur Verwendung. Da diese sehr instabil sind, befindet sich bei diesem Sulfinsäure-System der Katalysator nicht als Beimischung in Pulver oder Flüssigkeit, sondern wird gesondert in kleinen fest verschlossenen Tuben mitgegeben; erst im Augenblick des Anmischens wird er dem Monomer-Polymergemisch zugesetzt. Die nun einsetzenden Reaktionsabläufe beruhen dabei nach Untersuchungen der Mainzer Schule für Kunststoffchemie³⁸

wohl nicht allein auf der polymerisationsauslösenden Wirkung der Sulfinsäure, sondern vermutlich auch auf mit dieser im Zusammenhang stehenden Reduktions- und Oxydationsvorgängen. Die Polymerisation selbst setzt noch rascher ein als die durch ein Redox-System in Gang gebrachte und nimmt im Endeffekt ebenfalls nur wenige Minuten in Anspruch.

Allerdings sind diese inhomogenen Polymerisationsprodukte immer noch den Zementen hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Widerstandsfähigkeit überlegen. Wie bereits einleitend erwähnt, bestehen bei ihnen hauptsächlich hinsichtlich ihrer Gewebewirkung Bedenken. Bei den schnellpolymerisierenden, heute verwandten Kunststoffpräparaten ist sowohl das Vorhandensein von freiem, ungebundenem Monomeren als auch die in steigendem Masse zugesetzten Stoffe wie Stabilisatoren, Acceleratoren ect. zu berücksichtigen; in den Vereinigten Staaten kommen bereits Monomer-Polymergemische als Gel in Pastenform in den Handel, wobei wiederum die Stabilisierung bis zum Gebrauch nur durch entsprechende Beimengungen zu erreichen ist. Viele dieser Stoffe stellen aber recht giftige, oft mitosebeeinflussende Substanzen dar; auf Gewebewirkungen, die durch sie hervorgerufen werden können, werde ich deshalb nach Besprechung der physikalischen Untersuchungen noch näher eingehen.

IV. Die Prüfung der mechanischen Eigenschaften.

A. Allgemeines über Prüfmethode.

Bereits in der Einleitung dieser Arbeit habe ich kurz darauf hingewiesen, von welcher Bedeutung die Festlegung auf eine genau bestimmte, standardisierte Versuchsanordnung zur Erzielung einwandfreier Ergebnisse ist. Denn schon geringe Abweichungen in der Methodik können zu ganz anderen Resultaten führen. So existieren beispielsweise in der deutschen Fachliteratur zahlreiche Angaben über Prüfungsverfahren zur Bestimmung der Eigenschaften einzelner oder einer Reihe von zahnärztlichen Werkstoffen. Die Prüfungen der Zahnzemente setzten schon frühzeitig ein; hingewiesen sei nur auf die schon bei den Silikatzementen erwähnten Autoren wie Morgenstern¹⁹, Kulka²⁰ oder Diek. Die Tatsache, dass häufig trotz exaktesten Vorgehens die Ergebnisse differieren führte in den dreissiger Jahren zu einer Hinwendung des Interesses auf die möglichen Fehlerquellen der Prüfmethode. So sind denn auch besonders in den Arbeiten von Rawitzer³⁹ schon fruchtbare Ansätze für die heute in den USA existierenden Prüfungsvorschriften für zahnärztliche Materialien vorhanden. Seine Vorschläge zur normierten Herstellung von Probekörpern für Materialprüfungen sind geeignet, beispielweise Unsicherheitsfaktoren, wie sie durch das Mischungsverhältnis der Zemente, Anmischdauer und -Technik gegeben sind, auszuschalten. Allerdings waren auch in dieser Anordnung Fehlerquellen vorhanden, so z.B. in dem Bestreben, alle Zemente in gleichem Pulver-Flüssigkeitsverhältnis anzumischen oder im Ausserachtlassen der Temperatur und Luftfeuchtigkeit während der Anmischvorgänge.

Wenn auch heute in Deutschland noch nicht, wie Weikart angeregt hat, für alle zahnärztlichen Werkstoffe allgemein geltende Prüfungsvorschriften unter gleichzeitiger Angabe der angewandten

Prüfmethode bestehen, so ist doch eine günstige Entwicklung in dieser Richtung zu beobachten, wobei nur auf Weikart⁴⁰ Entwurf zu einem "DIN-Normblatt für zahnärztliche Werkstoffe" oder die entsprechenden Vorschläge von Drum⁴¹ hingewiesen sein soll.

Beide beruhen im Wesentlichen auf den Prüfungsnormen der American Dental Association.

In den USA sind nach Befragung einer grossen Zahl von Zahnärzten nach ihren Erfahrungen mit einer Reihe von Materialien und deren eingehender systematischer Erprobung, vom "Bureau of Standarts", in "Specifications" die Anforderungen, die an die betreffenden Werkstoffe zu richten sind samt der anzuwendenden Prüfmethode herausgegeben worden.

Für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit kommen dabei die erstmals 1937 im "Journal of the American Dental Association" von Paffenbarger⁴² veröffentlichte "American Dental Association Specification No. 8 for Dental Zinc Phosphate Cement" sowie die 1938 in der gleichen Fachzeitschrift von Paffenbarger, Schoonover und Souder⁴³ herausgegebene "American Dental Association Specification No. 9 for Dental Silicate Cement" in Betracht.

Die darin gegebenen Normen werden heute weithin verwendet; auch eine Reihe europäischer Dentalfirmen bemisst die Güte ihrer Präparate nach diesen Anforderungen und bezieht sich in der Gebrauchsanweisung hinsichtlich Standartkonsistenz, Anmischtechnik usw. auf sie. Wie oben bereits erwähnt, wird auch eine künftige deutsche Normung zahnärztlicher Werkstoffe im Grossen und Ganzen auf ihnen beruhen. Daher entschloss auch ich mich, sie zur Grundlage meiner Untersuchungen zu wählen.

A₁. Prüfnormen des Bureau of Standarts.

Zunächst bringe ich die meine Untersuchungen betreffenden Teile der Specification No. 9 für Silikatzemente in der neuesten Fas-

sung⁴⁴ vom 1. Juli 1950.

A. Allgemeine Beschreibung.

Keine der anderen Beschreibungen der American Dental Association ist auf diese Norm anwendbar.

B. Arten, Grade und Klassen.

B₁ Art. Nur eine Art Zement wird beschrieben (Silikatzement).

B₂ Schattierung. Die Farbschattierungen des Zements sollen vom Käufer vorgeschrieben werden.

C. Material und Ausführung.

C₁ Material. Diese Beschreibung gilt für ein Zahnzement, das in erster Linie zum Ersatz von Defekten im Frontzahnbereich verwandt wird. Das Zement soll aus Pulver und Flüssigkeit bestehen, die in üblicher Weise auf einer Glasplatte mit einem Spatel gemischt, erhärten sollen.

C₂ Ausführung. Die Ausführung soll exakt sein. Pulver, Flüssigkeit und ihre Behälter sollen frei von Fehlern sein, die ihr Äusseres beeinträchtigen oder ihren Nutzeffekt mindern.

D. Allgemeine Anforderungen.

siehe Abschnitt E.

E. Spezielle Anforderungen.

E₁ Flüssigkeit. Die Flüssigkeit soll wasserklar sein und keine Ablagerungen an der Innenseite der (Glas-) Flasche enthalten.

E₂ Pulver. Das Pulver soll frei von Fremkörpern oder Verunreinigungen sein. Der Farbstoff soll gleichmässig überall im Pulver verteilt sein.

E₃ Zement. Das Zement soll keine Klumpen oder Körner bilden, wenn es so durchgespatelt wird, wie es später angegeben ist.

E_{3a} Bestimmung der Konsistenz. Bei Bestimmung der Konsistenz soll soviel Pulver (in gr.) mit 0,4 ccm Flüssigkeit ge-

mischt werden, wie erforderlich ist, um eine Scheibe von 25 ± 1 mm im Durchmesser zu erhalten, wie es unter F_3 beschrieben ist.

Die Vorschriften für Zinkphosphatzemente, wie sie in der Specification No. 8 gegeben sind, lauten entsprechend, nur unter E_{3a} ist vorgesehen:

E_{3a} Bestimmung der Konsistenz. Bei Bestimmung der Konsistenz soll soviel Pulver mit 0,5 ccm Flüssigkeit gemischt werden, wie erforderlich ist, um eine Scheibe von 30 ± 1 mm Durchmesser zu erhalten.

Die unter F aufgeführten genauen Untersuchungsvorschriften werden im Folgenden bei den einzelnen Arbeitsvorgängen der Untersuchungen zugrundegelegt.

B. Die Herstellung der Prüfkörper.

1. Bei Silikatzementen.

Da das Hauptziel dieser Untersuchungen die Ermittlung der mechanischen Widerstandsfestigkeit ist, habe ich dabei zunächst die Silikatzemente geprüft, bei denen dieses Kriterium von besonderer Bedeutung ist. Untersucht wurden folgende Präparate:

<u>Nr.</u>	<u>Präparat</u>	<u>Hersteller</u>
A	Crystone 52	Harvard Dental-Ges., Berlin
B	Syntrex	De Trey-Ges., Wiesbaden
C	Siladen	Bayer, Leverkusen
D	Diasilic	Jota-Werk, Düsseldorf
E	Achatit	Vivadent, A. Dressler, Karlsruhe

A - D sind vier bekannte Silikatzemente des Handels, E ein Gitterwerkstoff für Füllungen in Frontzahngebiet, Nach Knappwost¹ ähnelt er seiner Zusammensetzung nach den Silikatzementen, ist aber mit Glasfasern armiert, wodurch, wie beim Eisenbeton, eine Erhöhung der Kantenfestigkeit erzielt werden soll.

Die Herstellung der Prüfkörper soll laut Vorschrift in einem Mi-

lieu erfolgen, dessen Temperatur zwischen 18° und 24°C und dessen relative Luftfeuchtigkeit zwischen 55% und 75% beträgt.

Meine Untersuchungen wurden in einem nach dieser Vorschrift ausgestatteten Raum durchgeführt, der konstant auf einer Temperatur von 20° und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60% gehalten war.

Die verwendeten Präparate wurden zum Teil schon wochenlang dort aufbewahrt und verblieben während der gesamten Versuchsdauer dort. Vor Beginn der Untersuchung, für die grösste Präzision und Sorgfalt erforderlich ist, machte ich mich in orientierenden Versuchen mit den Eigenschaften der Materialien, insbesondere der Anmischtechnik vertraut. Die einzelnen Untersuchungsgänge wurden nach Vorschrift durchgeführt, wobei folgendes Schema zugrundelag:

Methodik des Anmischens.

Verwendet wird eine 2 cm dicke Glasplatte, die 15 x 7,5 cm gross sein soll, sowie ein Achatspatel (Metallspatel, die bei allen Zementen Verfärbungen hervorrufen, können nicht benutzt werden, dagegen evtl. Kunststoff- oder Beinspatel). Beide, sowie alle anderen benutzten Instrumente und Apparaturen müssen sauber, trocken und frei von Teilchen erhärteten Zements sein. Auf die Platte wird eine genau abgewogene Pulvermenge gebracht. Diese wird in 2 gleiche Hälften geteilt, die eine davon nochmals, so dass drei Portionen zu $1/2$ und zweimal $1/4$ der Gesamtmenge vorliegen. Mittels einer Präzisionspritze wird 0,4 ccm Flüssigkeit in einiger Entfernung vom Pulver auf die Glasplatte gegeben. Zur Verhütung einer Konzentrationsänderung der Flüssigkeit ist die Flasche sofort wieder zu schliessen. Die Anrührzeit beträgt eine Minute. Die Messung der Zeiten wird zweckmässig mit einer Stoppuhr durchgeführt. Zunächst wird die Hälfte der Gesamtmenge in die Flüssigkeit gegeben und 15 Sekunden lang gut durchgespatelt, sodann wird

in den nächsten 15 Sekunden das eine, in den folgenden 15 Sekunden das andere verbleibende Viertel in die Masse eingearbeitet, in den letzten 15 Sekunden der Minute wird die Gesamtmenge unter geradlinigen und drehenden Spatelbewegungen unter Druck gut durchgeknetet bis zur 60. Sekunde. Bei Beendigung des Anmischvorgangs dürfen keine Pulverteilchen oder Spuren von Flüssigkeit auf der Platte zurückbleiben.

Bestimmung der Standartkonsistenz.

Die so angerührte, nunmehr plastische Masse wird jetzt in einem Glaszylinder, dessen innerer Durchmesser ca. 10 mm und dessen Fassungsvermögen 0,5 ccm beträgt, gegeben und sodann mittels eines Kolbens auf eine Glasplatte ausgestossen. Zwei Minuten nach Beginn des Anrührens wird vorsichtig eine 20 g schwere Glasplatte auf die weiche Zementmasse gelegt und mit einem Gewicht von 2480 g beschwert. Durch diese 2500 g wird die plastische Masse zu einer flachen Scheibe gedrückt; zehn Minuten nach Beginn des Anrührvorgangs wird deren grösster und kleinster Durchmesser gemessen, der Mittelwert soll 25 ± 1 mm betragen (E_{3a}). Bei grösserem Durchmesser ist bei gleicher Flüssigkeitsmenge von 0,4 ccm der Versuch mit mehr, bei kleinerem Durchmesser mit weniger Pulver zu wiederholen, bis das Mass der Standartkonsistenz ermittelt ist.

Das Durchschnittsgewicht, das in drei dieser Bestimmungen gefunden wurde, ist auf die nächsten 0,05 g abzurunden. Diese Pulvermenge, bezogen auf 0,4 ccm Flüssigkeit ergibt laut Definition das Mischungsverhältnis der Standartkonsistenz.

Meine an den Zementen A - E nach dieser Methode durchgeführten Messungen ergaben folgende Werte für die Standartkonsistenz:

Präparat	Pulver (g)	Flüssigkeit (ccm)
A	1,5	0,4
B	1,6	0,4
C	1,3	0,4
D	1,35	0,4
E	1,6	0,4

Anfertigung der Prüfkörper.

Die genaue Ermittlung der Standartkonsistenz der zu untersuchenden Präparate bei der Herstellung der Prüfkörper ist für die Erzielung objektiver Ergebnisse von grosser Bedeutung. Einerseits werden in der Gebrauchsanweisung vieler Zemente überhaupt keine Angaben über das Mischungsverhältnis gemacht, andererseits ist auch bei Stoffen gleichen Verwendungszwecks eine Möglichkeit zu genauen, vergleichenden Untersuchungen nur gegeben, wenn sie bei gleicher Anmischkonsistenz geprüft werden, wie Weikart²⁵ festgestellt hat.

Zur Herstellung der rechteckigen 4x10x15 mm grossen Prüfkörper liess ich mir nach meinen Angaben Formen aus verzinktem Messing herstellen. Diese ermöglichten es, bei den Prüfkörpern eine hohe Präzision in Ausführung und Massgerechtigkeit zu erzielen; gleichzeitig wurde auch ein Herausnehmen der Proben aus den Formen ohne die kleinsten Verletzungen sichergestellt. Gerade dies ist aber bei den öfters verwendeten zweiteiligen Formen häufig nicht zu erreichen, obwohl bei solchen relativ kleinen Körpern schon geringe Abweichungen der Masse oder Beschädigungen wie Ritzspuren, Verletzungen der Kanten oder feine Risse ganz andere Prüfungsergebnisse zeitigen können. Abb. 1 zeigt die Bestandteile der Formen.

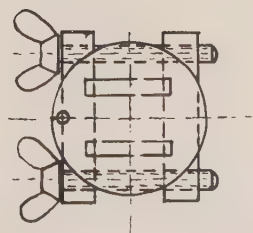
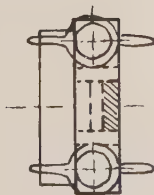
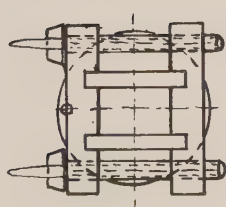
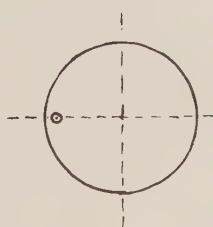
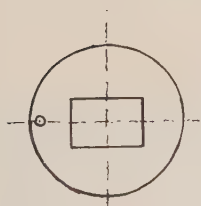
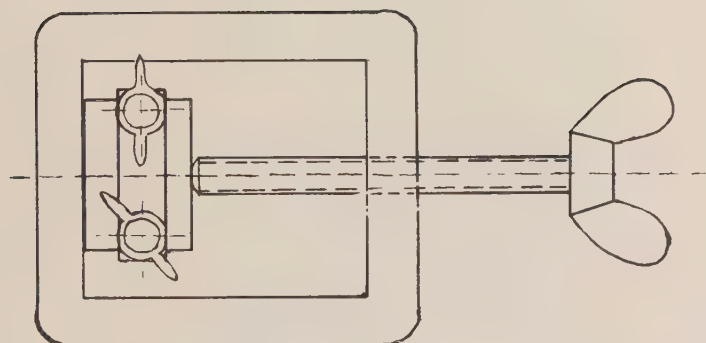


Abb. 1

Die Prüfkörperformen bestehen aus neun Teilen, 2 Stirn- und 2 Seitenwänden, Boden, Deckel und Einlageboden, sowie 2 Schrauben. Die beiden Stirnwände, 8 mm stark, weisen an den Innenseiten in 10 mm Abstand 3 mm breite und tiefe Führungen für die Seitenwände auf, sowie an den beiderseits überragenden 10 mm Bohrungen für die Schrauben, durch die der exakteste, fugenlose Zusammenhalt der Form gesichert ist. Die 3 mm starken und 21 mm langen Seitenwände greifen in die Führungsrinnen der Stirnseiten ein; zusätzlich ist ihre Führung durch die Anschlagstufe der Bodenplatte und dem hochglanzpolierten Einlageboden von jeweils 10 x 15 mm gesichert. Aus den zwischen Deckel und Einlageboden verbleibenden 4 mm hohen Raum sind die Prüfkörper nach Lösen der Schrauben leicht zu entnehmen, wobei die Kanten durch den mitherausnehmbaren Boden gesichert sind. Die Zusammensetzung der Formen wird durch die beiliegende Konstruktionszeichnung (Seite 33a) veranschaulicht; rechts oben sieht man die Form mit aufgelegtem Deckel von oben, in der Mitte geöffnet von vorne (Prüfkörper schraffiert), unten mit abgenommenem Deckel von oben, links die Form im Bügel (Mass-Stab 1:1).

In diese Formen nun werden die in Standardkonsistenz angerührten Materialien gegeben, dabei werden jeweils 0,5 ccm Flüssigkeit und die entsprechende Pulvermenge angemischt. Nach sorgfältiger Füllung wird 2 Minuten nach Beginn des Anmischvorgangs der hochglanzpolierte Deckel aufgesetzt, der auch eine einwandfrei glatte Oberfläche des Prüfkörpers sichert. Die geschlossene Form wird anschliessend in den dazugehörigen Bügel eingespannt. Abb. 2 zeigt die geschlossene Form mit Bügel.

Vor dem Einfüllen war die Form zur Isolierung mit einer 3%igen Lösung von Hartwachs in Benzin ausgewischt worden. Nach Verlauf von einer Stunde wird die Form nach Lösen von Bügel und Schrauben geöffnet und der Prüfkörper für die Zeit von 24 Stunden oder 7 Tagen in destilliertem Wasser von Zimmertemperatur aufbewahrt.



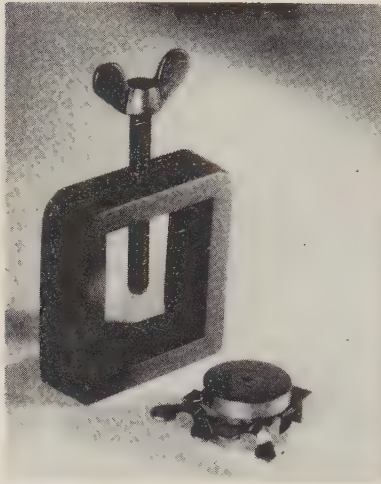


Abb. 2

2.) Die Herstellung der Prüfkörper bei Steinzementen.

Hier wurden folgende Präparate in die Untersuchung einbezogen:

<u>Nr.</u>	<u>Präparat</u>	<u>Hersteller</u>
F	Harvaidid 52	Harvard Dental-Ges., Berlin
G	Solila-Zement	De Trey-Ges., Waldshut u. Berlin
H	Keratit	Vivadent, Karlsruhe

Bei F und G handelt es sich um zwei bekannte Silikophosphatzemente, H ist wiederum ein "Gitterwerkstoff" für Füllungen im Seitenzahnbereich. In seiner Grundkomponente wohl den Steinzementen entsprechend, soll er durch den eingelagerten Gitterbestandteil (feine Glasfasern) nach Knappwost u.a. wesentlich bessere mechanische Eigenschaften als die Silikophosphatzemente besitzen. Er wurde deshalb zum Vergleich mit Materialien gleichen Anwendungsbereichs und ähnlicher Zusammenset-

zung in die Untersuchungen einbezogen.

Die Vorbereitung der Untersuchungen, der Anmischvorgang und die Bestimmung der Standartkonsistenz wurde mit äusserster Sorgfalt nach dem bei den Silikatzementen verwendeten Schema durchgeführt. Für die Standartkonsistenz ergaben sich dabei als Durchschnittswert von jeweils drei Messungen, bei denen ein mittlerer Scheibendurchmesser von 25 ± 1 mm erreicht wurde, folgende Werte (auf die nächsten 0,05 g aufgerundet):

<u>Präparat</u>	<u>Pulver (g)</u>	<u>Flüssigkeit (ccm)</u>
F	1,6	0,4
G	1,65	0,4
H	1,5	0,4

Tab. 8

Standartkonsistenz von Steinzementen.

Nach Ermittlung dieser Konsistenz wurden dann die Probekörper von F - H in obigem Mischungsverhältnis in der gleichen Art wie bei den Silikatzementen hergestellt und ebenfalls 24 Stunden oder 7 Tage in Aquadest gelegt.

3.) Bei Phosphatzementen.

Geprüft wurden folgende handelsübliche normal- und schnellhärtende Phosphatzemente:

<u>Nr.</u>	<u>Präparat</u>	<u>Hersteller</u>
I	Harvard Cement, normalhärtend	Harvard Dental-Ges., Berlin
K	Harvard Cement, schnellhärtend	
L	Bayer Phosphatzement, normalhärtend	Bayer, Leverkusen
M	Bayer Phosphatzement, schnellhärtend	
N	De Trey's Fixodont, normalhärtend	De Trey Ges., Wiesbaden
O	De Trey's Fixodont, schnellhärtend	
P	De Trey's Zement	De Trey Ges., Wiesbaden

Auch hier war es erforderlich, sich zunächst in Voruntersuchungen mit den Eigenschaften der Präparate vertraut zu machen, da sich die Methodik des Anrührens und der Bestimmung der Standartkonsistenz etwas von der bei Silikat- und Steinzementen verwandten unterscheidet, wie es in der Specification Nr. 8 des Bureau of Standarts vorgeschrieben ist. Sodann ging ich nach diesen Anweisungen folgendermassen vor:

Methodik des Anmischens.

Auf die 2 cm dicke, 15 x 7 cm grosse Glasplatte wird unter den gleichen Bedingungen, wie bei den Silikatzementen angegeben, eine genau abgewogene Pulvermenge gebracht. Diese wird in 2 gleiche Hälften geteilt, worauf die eine davon nochmals, ebenso das eine Viertel noch einmal eine Teilung erfährt. Es liegen also vier Portionen zu $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4}$ und zweimal $\frac{1}{8}$ der Gesamtmenge vor. 0,5 ccm Flüssigkeit werden mittels einer Präzisionsspritze in einiger Entfernung vom Pulver auf die Platte gegeben.

Die Anrührzeit beträgt 1 $\frac{1}{4}$ Minute und wird mittels einer Stoppuhr gemessen. Zunächst wird $\frac{1}{8}$ der Pulvermenge mit dem Achatspatel in die Flüssigkeit gezogen und 15 Sekunden durchgemischt, ein zweites Achtel weitere 15 Sekunden, ebensolange das Viertel, zuletzt wird die verbliebene Hälfte zugegeben und 30 Sekunden lang die Masse gut durchgearbeitet, bis zur Ablauf der 75. Sekunde seit Beginn des Anmischvorgangs. Keine Pulver- oder Flüssigkeitsreste dürfen auf der Platte verblieben sein.

Bestimmung der Standartkonsistenz.

Die so angemischte plastische Masse wird in einen Glaszylinder mit einem Durchmesser von 6,5 mm und einem Fassungsvermögen von 0,5 ccm gebracht und mit dem Kolben auf eine Glasplatte ausgestossen. 2 $\frac{1}{2}$ Minuten nach Beginn des Anrührens wird vorsichtig das 20 g schwere Deckglas aufgelegt und mit 100 g beschwert.

Die durch 120 g Belastung erzielte flache Scheibe wird 10 Minuten

nach Beginn des Anmischens gemessen. Ihr mittlerer Durchmesser soll 30 - 1mm betragen. Durch wiederholte Versuche mit je nach den Erfordernissen mehr oder weniger Pulver auf 0,5 ccm Flüssigkeit ist dieser Wert zu erreichen. Das Durchschnittsgewicht, das so dreimal erzielt wurde, auf die nächsten 0,05 g abgerundet und auf 0,5 ccm Flüssigkeit bezogen, ergibt das Mischungsverhältnis der Standardkonsistenz.

Bei den Präparaten I - P beträgt diese nach meinen Untersuchungen:

<u>Präparat</u>	<u>Pulver (g)</u>	<u>Flüssigkeit (ccm)</u>
I	1,8	0,5
K	1,8	0,5
L	1,75	0,5
M	1,7	0,5
N	2,1	0,5
O	2,1	0,5
P	1,95	0,5

Tab. 9

Standardkonsistenz von Phosphatzementen.

Die Herstellung der Prüfkörper aus den in Standardkonsistenz angemischten Präparaten (wobei jeweils 0,6 ccm Flüssigkeit und die entsprechende Pulvermenge zugrundegelegt wurden) erfolgte in gleicher Weise wie bei den Silikat- und Steinzementen.

Herstellung der Prüfkörper bei Kunststoffen. (Anhang zu Abschnitt B).

Zum Vergleich mit den Zementen wurden folgende autopolymerisierende Kunststoffe mit gleichem Anwendungsgebiet in die Untersuchungen einbezogen.

<u>Nr.</u>	<u>Präparat</u>	<u>Hersteller</u>
a	Palavit	Kulzer u. Co., Friedrichsdorf (Taunus)
b	Sevriton	Gebr. De Trey A.G., Zürich
c	Grip-Zement	L.D Caulk, Milford USA.

Präparat a stellt einen schnellhärtenden Kunststoff der Redox-System-Gruppe dar. Wie ich im Kapitel Kunststoffe ausgeführt habe, sind bei

ihm daher im polymeren Pulver ausser Farbstoffen ein Katalysator und in der monomeren Flüssigkeit ausser dem Stabilisator eine Acceleratorsubstanz zugesetzt. Beim Anmischen wird dann der Polymerisationsvorgang durch Reduktions- und Oxydationsvorgänge ausgelöst. Im übrigen entspricht das Präparat wohl dem bekannten Paladon bzw. Palapont; es ist ebenfalls ein Methacrylsäureprodukt. 1952 erstmals auf dem Markt erschienen stellte es dabei den ersten deutschen autopolymerisierenden Kunststoff, speziell für Füllungszwecke dar.

Nr.b ist ein schnellhärtender Kunststoff der zweiten Gruppe für Füllungen vornehmlich im Frontzahnbereich; bei ihm ist der (Sulfinsäure-) Katalysator nicht dem Pulver oder der Flüssigkeit beigemischt, sondern wird, mittels Fettstoffen als Trägersubstanz in Pastenform gebracht, in kleinen Tuben beigelegt, auf denen das Verfallsdatum angegeben ist. Die Tuben enthalten nur Katalysatorsubstanz für wenige Anmischvorgänge und müssen nach jedem Gebrauch sorgfältig sogleich wieder verschlossen werden, da die Sulfinsäure sehr instabil ist und durch den Luftsauerstoff in kurzer Zeit inaktiviert wird. Vor dem Anmischen muss der Katalysator von den Fettstoffen getrennt werden, was durch Auspressen in Fliesspapier geschieht. In dieser ganzen etwas komplizierten Handhabungstechnik liegt übrigens auch ein Hauptnachteil dieses Verfahrens, der wohl dafür verantwortlich ist, dass das möglicherweise zu Verfärbungen der Füllungen führende, aber einfachere erste Verfahren noch nicht verdrängt worden ist.

Auch bei Präparat c handelt es sich wie bei a und b um ein Acrylat; auch gehört es wie a zur ersten Gruppe der schnellhärtenden Kunststoffe. Es unterscheidet sich von ihnen aber dadurch, dass sein Pulver mit Füllstoffen, wohl vor allem Zinkoxyd versehen ist, weshalb es auch als Kunststoffzement bezeichnet wird; die Flüssigkeit dagegen ist ebenfalls ein Methacrylsäure-Monomer. Es wird zum Einzementieren von Inlays, Kronen, Brücken und Facetten aus Kunststoff, Por-

zellan oder Gold verwandt, entspricht seinem Anwendungsgebiet nach also in etwa den Phosphatzementen. Dem Mechanismus seines Abbindevorgangs nach, einem durch die beigegebenen Katalysatoren und Acceleratoren bedingten Polymerisationsvorgang, ist es aber trotz seines Namens ein autopolymerisierender Kunststoff der Redox-Gruppe.

Da die wesentlich anderen chemischen Abläufe des Abbindens als bei den Zementen auch eine andere Anmischtechnik bedingen, zudem auch die drei zu Vergleichszwecken herangezogenen Kunststoffe, entsprechend ihren Unterschieden verschieden zu behandeln sind, wurde für sie keine einheitliche Standardkonsistenzbestimmung durchgeführt. Dies konnte um so eher unterlassen werden, als die bei diesen Präparaten von den Herstellern vorgeschriebenen genauen Gebrauchsanweisungen das Mischungsverhältnis und die Methodik zur Erzielung einer gleichmässigen zähflüssigen Konsistenz angeben. Deshalb ging ich unter den gleichen Bedingungen (Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit) wie bei den Zementen folgendermassen vor:

Methodik des Anmischens.

Bei a werden zunächst 0,6 ccm Flüssigkeit und die doppelte Gewichtsmenge Pulver abgemessen, sodann die Flüssigkeit in ein sauberes, trockenes Dappenglas gegeben und das Pulver langsam und stetig eingestreut, bis gerade noch ein Flüssigkeitsspiegel bestehen bleibt. Das Gemenge wird mit einem blanken verchromten Metallspatel 30 Sekunden lang durchgemischt; dabei dürfen keine Luftblasen eingemischt werden; ca. 4 Minuten nach Beginn des Anmischens wird die plastische Masse, die jetzt eine dickbreiige Konsistenz aufweist, wie bei den Zementen, in die bereits beschriebenen Prüfkörperformen gebracht, diese geschlossen und in den Bügel eingespannt.

Bei b presst man als erstes 30 mm Katalysator aus der sofort wieder zu verschliessenden Tube auf ein Stückchen beigegebenes Fliesspapier, das mit Strichen zur genauen Messmöglichkeit markiert ist. Das Fliesspapier, wird gefaltet und zwischen Daumen und Zeigefinger fest

zusammengepresst, um die Fettbestandteile der Paste möglichst zu entfernen; sodann wird der nun trockene Katalysator in das Dappenglas abgestreift und 24 Tropfen Flüssigkeit zugegeben; die Flüssigkeitsflasche ist sofort wieder zu verschliessen. Die Flüssigkeit wird nun 15 Sekunden mit einem beiliegenden Glasstäbchen durchgerührt, bis sie, mit Katalysator gesättigt, leicht milchig erscheint; darauf wird Pulver zugestreut, bis eine dünne, trockene Pulverschicht bleibt. Das Dappenglas wird zwei- bis dreimal zur besseren Mischung des Pulvers mit der Flüssigkeit auf den Tisch geklopft, sodann umgekehrt und hart an die linke Handfläche zur Entfernung trockenen, überschüssigen Pulvers geschlagen. Jetzt werden der Masse noch 6 Tropfen Flüssigkeit zugesetzt und sie alsdann mit dem Glasstäbchen 45 Sekunden lang gut durchgemischt. Dann lässt man das Mischgefäss 90 Sekunden lang verschlossen stehen und füllt die zäh gewordene Masse anschliessend in die Prüfformen.

Bei c erfolgt das Anmischen, da dieser Kunststoff äusserst zäh haftet, auf einem Spezialblock, dessen einzelne Folien nach Gebrauch entfernt werden können. Mit dem zugehörigen Messlöffel werden fünf Portionen Pulver auf den Block gebracht und dort zu einem Ring geformt, in dessen Mitte 30 Tropfen Flüssigkeit gegeben werden. Das Ganze wird 20 Sekunden lang durchgemischt und die zähflüssige Masse zwei Minuten nach Beginn des Einnischens in die Formen eingefüllt und verschlossen.

Nach einer Stunde wurde der Bügel wieder abgenommen, die Formen geöffnet und die Kunststoffprüfkörper, die eine völlig glatte, bei a und b wie poliert erscheinende Oberfläche aufwiesen, für 24 Stunden oder 7 Tage in destilliertem Wasser von Zimmertemperatur aufbewahrt.

C. Die Prüfung der Kantenfestigkeit.

Bereits in der Einleitung dieser Arbeit habe ich darauf hingewiesen, dass die sogenannte Kantenfestigkeit einen Begriff darstellt, der zwar häufig, auch in Prospekten der Dentalindustrie, als Kriterium für die Güte eines Füllungswerkstoffes angeführt wird, über dessen Bedeutung aber weithin Unklarheit besteht. Eine exakte Definierung dessen, was darunter zu verstehen ist, gibt Sterner-Rainer⁴⁵ folgendermassen: Wenn die in die Kavität einzubringende Füllung nicht allseitig umschlossen wird, so wird beim Kontakt nicht nur die Oberfläche der Füllung auf ihre Härte beansprucht, sondern deren seitlich freiliegender Teil auch auf Kantenfestigkeit. Hieraus ergibt sich auch ohne weiteres ein Mangel der Prüfmethode des Bureau of Standards, die sich in der Specification der Messung der mechanischen Eigenschaften von Zahnzementen auf die Bestimmung der Druckfestigkeit beschränken. Diese Prüfung kann aber bestenfalls den Verhältnissen bei zentralen Kavitäten nahekommen, obwohl auch hier, wie überhaupt jede mechanische Krafteinwirkung letzten Endes auf die beiden Grundbeanspruchungen Druck und Zug zurückzuführen ist. Darüber hinaus ist übrigens auch noch das verschiedene Verhalten langsam ansteigenden oder plötzlich einsetzenden Kräften gegenüber zu berücksichtigen, worauf ich noch bei der Besprechung der Schlagbiegefestigkeit näher eingehen werde.

Die einseitige Wertung des Widerstandes der Werkstoffe gegen Druck ist übrigens auch mit dafür verantwortlich zu machen, dass von vielen Herstellerfirmen versucht wird, durch Beigaben wie beispielsweise Diamantstaub den Zementen eine höhere Druckfestigkeit zu verleihen, obwohl durch diese nur eingelagerte Bestandteile die ohnehin relativ schwache Zugfestigkeit noch mehr absinkt. So sind denn auch meist bei Prüfungen auf Druck recht gute Ergebnisse zu erzielen, während die gleichen Stoffe schon geringer Zugbeanspruchung nicht standzuhalten vermögen.

Die Kantenfestigkeit nun versuchte man zunächst über die Spaltfestigkeit zu bestimmen, so brachte Sterner-Rainer bei seinen Amalgamuntersuchun-

gen den zylindrischen Prüfkörper unter die Spitze eines 90 gradigen Kegels aus Stahl und zwar so, dass beider Achsen zusammenfielen. Die Belastung, bei der der Zylinder gepalten wurde, stellte das Mass der Spaltfestigkeit dar. Nyffenegger⁴⁶ ging von der gleichen Voraussetzung aus, nur benutzte er anstelle des Kegels ein Stahlmesser, dessen unteres Ende keilförmig mit einem Winkel von 40 Grad zugeschliffen war. Jedoch ist zwar die Spaltfestigkeit ein Extremfall einer Komponente der möglichen Beanspruchung einer Füllungskante, als Mass für die Kantenfestigkeit kann sie aber nicht dienen.

Es handelt sich hier vielmehr praktisch um eine Biegebeanspruchung; diese stellt insofern eine relativ komplizierte Mischbelastung dar, als dabei das Material über der neutralen Faser auf Druck, innerhalb davon aber auf Zug belastet wird. Dabei pflegt der Bruch einzutreten, wenn die Grenze der Zugfestigkeit erreicht ist, während die Druckfestigkeit bei den Zementen, wie gesagt, um einiges höher liegt. Die Schwierigkeit der Erkenntnis dieses Vorgangs, die nach Knappwost¹ wohl auch mit für die häufig unklare Definition des Begriffs der Kantenfestigkeit verantwortlich zu machen ist, ist darin begründet, dass der "ideale Biegeversuch" mit Stablängen, die im Verhältnis zur Stabdicke sehr gross sind, durchgeführt zu werden pflegt, während bei der Kantenfestigkeit von Füllungen eher entgegengesetzte Bedingungen vorliegen. Denn hier steht einer ziemlich kleinen Länge des "Stabes" eine einigermaßen grosse Dicke gegenüber. Dem ist denn auch in einer entsprechenden Anordnung der Prüfapparaturn Rechnung zu tragen, wie es beispielsweise Weikart⁵ oder Rottke⁷ getan haben.

Einer Empfehlung Prof. Weikarts⁴⁷ folgend benutzte ich für meine Kantenfestigkeits-Prüfungen den Dynstat nach Schob, Nitsche und Salewski; dieser hat sich zur Messung des Widerstands gegen statische und dynamische Biegebeanspruchung von Isolierpress-Stoffen, Kunstharzen und dgl. in der Industrie bereits gut bewährt und fand, zuerst in Prüfungen des

"Werkstoffprüfungsamtes der Freien und Hansestadt Hamburg", sowie des "Zahnärztlichen Materialprüfungsamtes" in Berlin auf dem Gebiet der Kunststoffe, auch zur Untersuchung zahnärztlicher Werkstoffe schon Verwendung. Abb. 3 zeigt eine Übersichtsaufnahme des Gerätes.

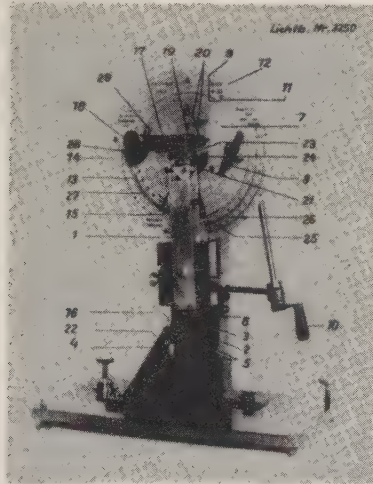


Abb. 3

Die Apparatur befindet sich auf einer Grundplatte, die mit Hilfe von drei Stahlschrauben auf einer festen Unterlage - einem schweren Tisch - so aufgestellt wird, dass die Dosenlibelle der in die Platte eingelassenen Wasserwaage genau in der Mitte ihres Kreises steht. Durch diese absolute Horizontalstellung ist die Genauigkeit der Zeigerausschläge bei den Messungen gewährleistet. Auf der Grundplatte ist vertikal ein Gestell angebracht, an dessen oberem Ende in Kugellagern horizontal eine Achse gelagert ist, die am vorderen Ende ein Pendel (1) trägt. Dieses dient bei der Prüfung der Biegebeanspruchung zur Feststellung des Biege-

moments auf der entsprechenden Skala (26) der Scheibe (7) mittels des Schleppzeigers (25), der ausserdem den Biegewinkel anzeigt. Zur Einstellung verschiedener Messbereiche sind der Apparatur verschiedene Zusatzgewichte für das Pendel beigegeben, so dass folgende Biegemomente erzielt werden können:

0 - 5 Kg . cm mit leerem Pendel

0 -10 kg . cm bei Belastung des Pendels mit Gewicht A

0 -40 kg . cm bei Belastung des Pendels mit Gewicht B

Bei der Durchführung der Kantenfestigkeits-Bestimmung ging ich nun folgendermassen vor. (Abb. 4 zeigt den Apparat in Nullstellung für diesen Versuch mit eingespannter Probe).

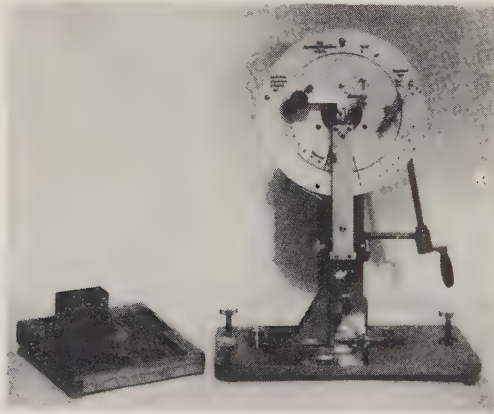


Abb. 4

Nach orientierenden Untersuchungen erwies es sich als zweckmässig, die Prüfungen mit Zusatzgewicht A durchzuführen, mit dem ein maximales

Biegemoment von $10 \text{ kg} \cdot \text{cm}$ erreicht werden kann. Die verwendeten Prüfkörper, deren Herstellung beschrieben wurde, waren einheitlich $4 \times 10 \times 15 \text{ mm}$ gross; mit der Mikrometerschraube ermittelte Massabweichungen lagen bei $\pm 0,003 \text{ mm}$, was für die Präzision der Formen zeugt.

Der Prüfkörper wird in die Aussparungen der Biegeklemme (17) und der Klemme des Pendels, die in der Nullage senkrecht übereinander stehen, gebracht und an den Enden mittels der Schrauben (23 u. 24) befestigt; sodann wird die Arretierung des Pendels durch den Bolzen (16) gelöst.

Der Schleppzeiger steht auf dem Nullpunkt seiner Skala (26).

Nun wird durch langsames Drehen der Kurbel (10) eine Drehung der Skala-scheibe - an der sich die Biegeklemme befindet - im umgekehrten Uhrzeigersinne erreicht. Da der Prüfkörper eine Verbindung zwischen der Klemme und dem Pendel herstellt, wird die Drehung durch ihn auf das Pendel übertragen, das nach rechts ausschlägt und dadurch eine Biegebeanspruchung auf die Probe ausübt. Die Grösse des wirkenden Biegemoments wird durch den Schleppzeiger, der beim Ausschlag des Pendels von diesem weiterbewegt wird, auf der Skala angezeigt. Wenn der Prüfkörper unter der Wirkung der Belastung eine Biegung erfährt, so legt die zweite Skala (27) auf der Scheibe einen grösseren Weg zurück als der vom Pendel bewegte Schleppzeiger; dieser gibt dadurch auch die Grösse der Biegung (in Winkelgrad) auf der Skala (27) an.

Bei Erreichung der Belastungsgrenze tritt Bruch des Prüfkörpers ein; das Pendel fällt zurück und wird vom Gummipuffer (28) aufgefangen; die Kurbel wird stillgelegt. Der Schleppzeiger bleibt in der höchsten erreichten Stellung stehen, so dass Biegemoment (in $\text{kg} \times \text{cm}$) und Biegewinkel (in Grad) im Augenblick des Bruches, die der Kantenfestigkeit entsprechen, direkt abgelesen werden können.

Als weiteres Mass kann auch noch die Biegespannung (in kg/cm^2) aus dem Widerstandsmoment errechnet werden nach der Beziehung:

$$\frac{\text{Widerstansmoment}}{(\text{Prüfkörperbreite} \times \text{Prüfkörperdicke}^2)} = \text{Biegespannung} : 6$$

Dies bedeutet bei den Massen meiner Prüfkörper, dass man den Wert der Biegespannung bei Division des jeweiligen Biegemomentes durch die Zahl 0,0266 findet. Da bei gleichen Prüfkörpermassen aber diese Werte denen der Biegemomente naturgemäss parallel verlaufen, scheiden sie als ergänzender Vergleichsmaassstab aus.

Nach dieser Methode bestimmte ich die Kantenfestigkeit der 24 Stunden, sowie 7 Tage alten Zement- und Kunststoffkörper. In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte von jeweils sechs, wenn der Unterschied zwischen grösstem und kleinstem Wert mehr als 5% (des grössten) betrug, zwölf Messungen zusammengestellt. A - E sind Silikat-, F - H Stein- und I - P Phosphatzemente; a - c autopolymerisierende Kunststoffe; E und H sind sogenannte Gitterwerkstoffe.

Präp.	Biegemoment (in kg x cm)		Biegewinkel (in Grad)	
	nach 24 St.	nach 7 Tagen	nach 24. St.	nach 7 Tagen
A	4,1	4,4	2,5	1,5
B	4,5	4,9	3	2
C	3,6	3,75	2	1
D	2,9	3,1	2	1
E	5,1	5,3	3,5	3
F	3,15	3,4	3	2
G	3,0	3,2	2	2
H	5,15	5,4	4	3
I	2,6	2,9	3	2
K	2,55	2,65	2,5	2
L	2,55	2,8	2,5	1,5
M	2,4	2,55	3	1,5
N	2,65	2,85	3	2
O	2,5	2,7	3,5	2
P	2,7	2,95	2	1

Präp.	Biegemoment (in kg x cm)		Biegewinkel (in Grad)	
	nach 24 St.	nach 7 Tagen	nach 24 St.	nach 7 Tagen
a	18,0	20,5	13	10
b	12,0	13,0	9,5	7
c	10,0	11,5	9	6

Tab. 10

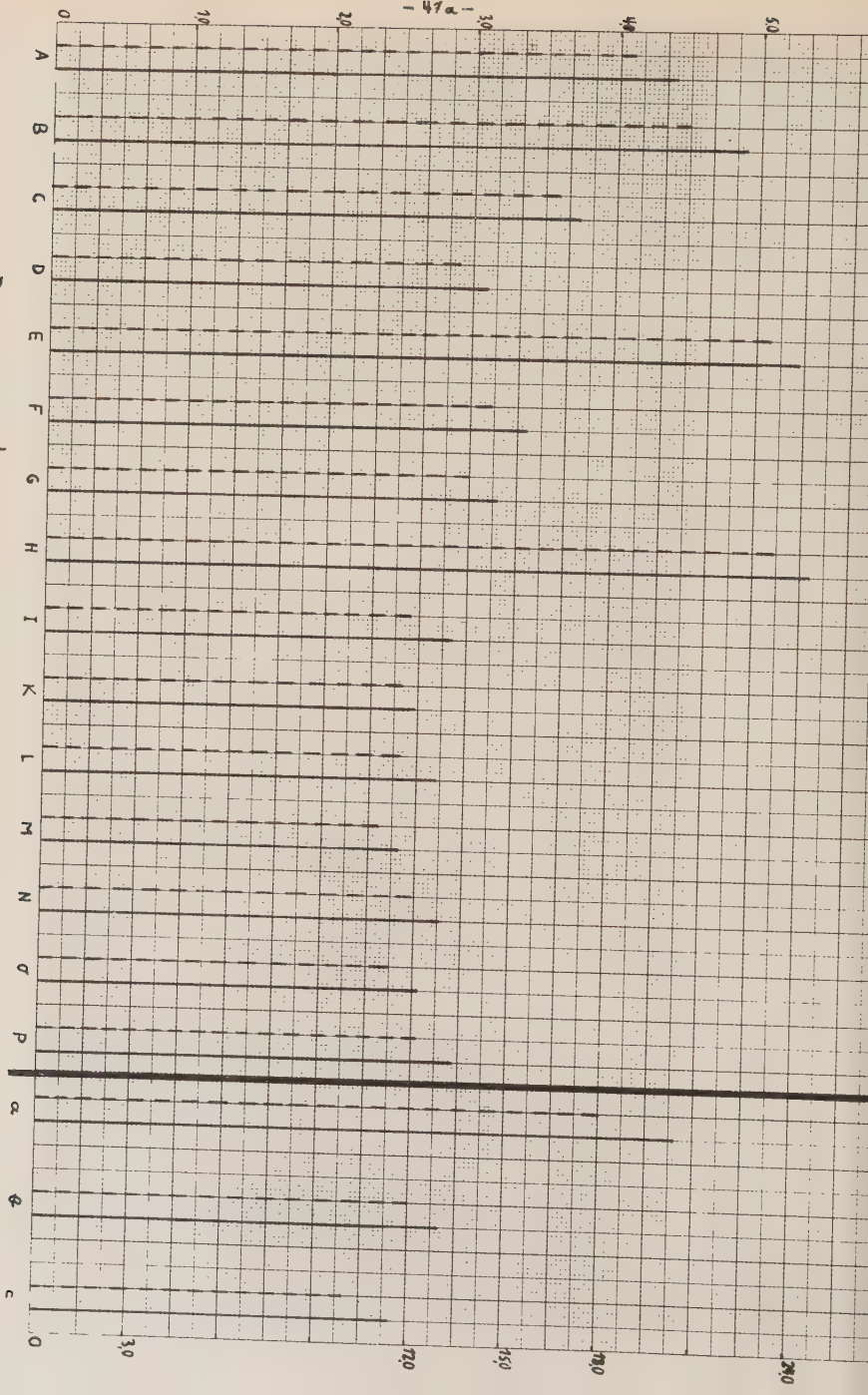
Kantenfestigkeit von Dentalzementen und Kunststoffen.

Die graphische Darstellung dieser Werte ist dem Abschnitt unseitig angeschlossen; dagegen erfolgt ihre Besprechung zusammen mit denen der folgenden Kapitel am Schluss der Arbeit.

D. Die Prüfung der Schlagbiegefestigkeit.

Wie ich im Verlauf dieser Arbeit bereits erwähnt habe, ist ausser der Widerstandsfähigkeit eines Füllungswerkstoffes gegen allmählich ansteigende mechanische Beanspruchungen auch eine solche momentan auftretenden Kräften gegenüber zu fordern. Da gerade beim Kauakt diese plötzlich auftretenden Krafteinwirkungen gegeben sind, ist daher, wie Weikart⁶ nachgewiesen hat, die Bestimmung der Schlagbiegefestigkeit der zu Füllungszwecken verwandten Zemente und Kunststoffe für die Beurteilung ihrer Güte unbedingt erforderlich. Schon frühzeitig hatte Diek¹⁷ aus gleichen Erwägungen eine Prüfung dieses Kriteriums bei Zementen mit Hilfe eines Fallhammers durchgeführt. Weikart⁴⁸ hat, nach anfänglicher Verwendung von Schlaggewichten, die in der technischen und Bauindustrie bewährte und gut messbare Methode der Schlagfestigkeitsbestimmung mit Hilfe eines Pendelschlagwerks in die zahnärztliche Werkstoffprüfung eingeführt; seitdem wurde sie insbesondere zu den bereits bei der Besprechung der Kantenfestigkeit erwähnten Untersuchungen des Hamburger und Berliner Materialprüfungsamtes, beispielsweise in den Arbeiten von Kuntze und Nitsche⁴⁹, sowie in Arbeiten der Kölner Schule mit guten Resultaten

- 47a -



Präparate: nach 24 St. nach 76g.

herangezogen, weshalb auch ich mich ihrer bediente.

Dass das gleiche Material den beiden oben genannten Belastungsarten gegenüber sich sehr unterschiedlich verhalten kann, dafür stellt das Porzellan ein bekanntes Beispiel dar; dieses kann zwar hohe Drucke aushalten, ist gegen Schlag aber sehr empfindlich. So lag denn auch die Überlegung nahe, dass bei den von mir untersuchten Präparaten die Gitterwerkstoffe durch die beigemischten Glasfasern zwar eine Erhöhung ihrer Festigkeit langsam ansteigenden Kräften gegenüber erfahren, dass aber eine positive Beeinflussung der Schlagfestigkeit durch Glasstoffe nicht erzielt wird. Auch die Prüfung der Schlagbiegefestigkeit wurde mit dem Dynstat unter entsprechend geänderter Versuchsanordnung durchgeführt. Die Grundplatte war in gleicher Weise wie bei der Kantenfestigkeitsprüfung mit Hilfe der Wasserwaage genau horizontal aufgestellt, und zusätzlich wurde noch mittels einer Leiste ihre absolute Ruhigstellung auf der Unterlage gesichert, um eine Erschütterung durch das hier freifallende Pendel zu verhindern. Durch die Zusatzgewichte sowie die verschiedenen Fallwinkel des Pendels kann dieses für folgende Arbeitsinhalte eingerichtet werden:

Zusatzgewicht	Fallwinkel des Pendels	Arbeitsinhalt d. P.
ohne Zusatzgewicht	90°	5 kg x cm
A	60°	15 " "
A	90°	10 " "
B	60°	10 " "
B	90°	20 " "

Die Messung der von dem Prüfkörper aufgenommenen Schlagarbeit geschieht auf der Skala (13), deren Bezifferung mittels verschiedener Zifferbogen (14) dem jeweilig eingestellten Arbeitsinhalt entsprechend geändert werden kann. Die Einstellung des Fallwinkels

60° oder 90° erfolgt durch Strichmarken (9 und 12) auf Scheibe und Skalenring. Vor Beginn des Versuchs wird die bei der Kantenfestigkeitsprüfung verwandte Biegeklemme (17) durch Herausschrauben ihres Bolzens (18) entfernt. Abb. 5 zeigt den Dynstat in Arbeitstellung für die Schlagbiegefestigkeitsprüfung mit eingespannter Probe.

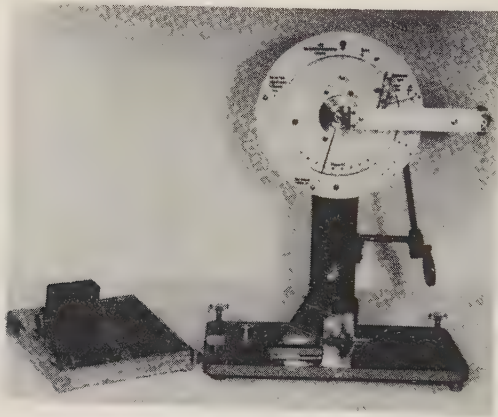


Abb. 5

Hier erwies es sich als angezeigt, das Pendel ohne Zusatzgewicht mit einem Fallwinkel von 90° zu verwenden, was einem Arbeitsinhalt von 5 kg x cm entspricht. Es fanden wieder die bereits beschriebenen 4x10x15 mm grossen Prüfkörper Verwendung, die diesmal in die Klemme (2) eingespannt wurden. Das Pendel war nach Einstellung des Fallwinkels 90° in die Klinke (8) eingehängt, der Schleppzeiger (15) auf den Nullpunkt, der mit dem entsprechenden Zifferbogen versehenen Skala (13) eingestellt worden.

Nun wird das Pendel durch Rechtsdrehung der Klinke (8), die es arretiert hatte, ausgelöst; es fällt herab, trifft in seiner tiefsten Lage mit seiner Schlagnase (6) auf den Prüfkörper, zerschlägt ihn und schwingt auf der Gegenseite weiter. Die Grösse der Durchschwingung bzw. die Steighöhe des Pendels wird durch den von ihm mitgenommenen Schleppzeiger angegeben; auf der Skala ist die zur Zerschlagung der Probe erforderliche Arbeit abzulesen; sie ergibt sich aus der Differenz der ursprünglich möglichen und der nach Zerschlagung der Probe noch erreichten Steighöhe des Pendels. Aus dieser aufgewendeten Schlagarbeit errechnet sich die Schlagbiegefestigkeit nach der Formel:

$$a_n = \frac{A_n}{b \cdot h} = \frac{\text{verbrauchte Schlagarbeit}}{\text{Probenquerschnitt}}$$

dabei ist a_n = Schlagbiegefestigkeit in cm kg/cm^2

A_n = Schlagarbeit in $\text{kg} \times \text{cm}$

b = Probenbreite in cm ($\approx 1 \text{ cm}$)

h = Probendicke in cm ($\approx 0,4 \text{ cm}$)

also ist die Schlagbiegefestigkeit $\frac{\text{jeweilige Schlagarbeit}}{0,4}$

Auf diese Weise wurde die Schlagbiegefestigkeit bei den wiederum jeweils 24 Stunden und 7 Tage alten Prüfkörpern aus Zementen und Kunststoffen gemessen. Tab. 11 gibt die Mittelwerte in der gleichen Zusammenstellung, wie bei der Kantenfestigkeit wieder.

Präparat	Schlagbiegefestigkeit in cm kg/cm^2	
	nach 24 Stunden	nach 7 Tagen
A	0,68	0,66
B	0,70	0,68
C	0,37	0,40
D	0,35	0,38
E	0,82	0,74

Präparat	Schlagbiegefestigkeit in cm kg/cm ²	
	nach 24 Stunden	nach 7 Tagen
F	0,40	0,43
G	0,48	0,45
H	0,85	0,80
I	0,52	0,51
K	0,40	0,40
L	0,47	0,44
M	0,50	0,43
N	0,51	0,50
O	0,52	0,50
P	0,48	0,52
a	4,1	0,52
b	2,54	2,6
c	0,78	0,82

Tab. 11

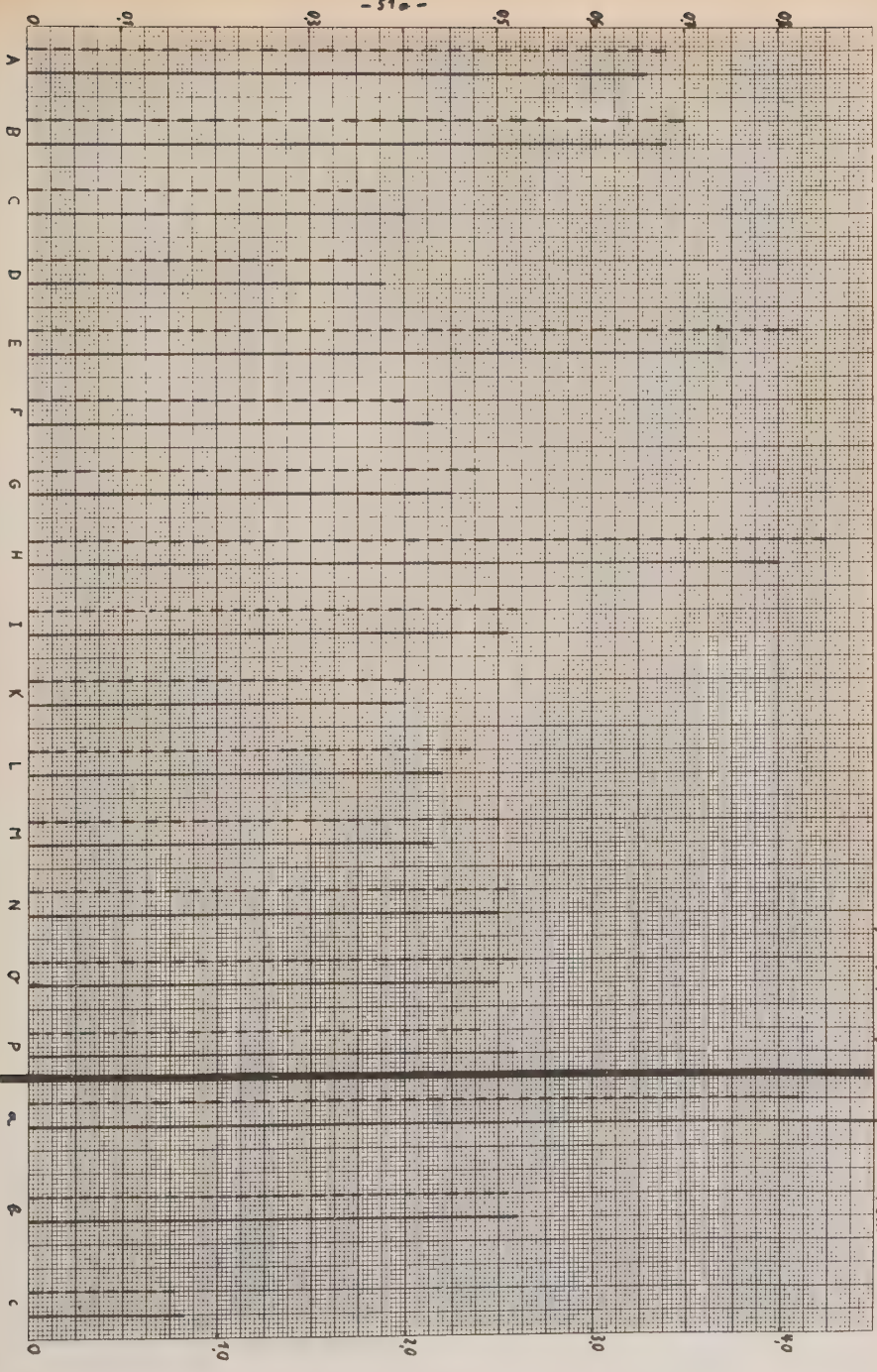
Schlagbiegefestigkeit von Dentalzementen und Kunststoffen.

Die graphische Darstellung der Werte ist auf der Anhangseite wiedergegeben.

Die Beurteilung auch dieser Prüfungsergebnisse erfolgt in einem zusammenfassenden Kapitel am Schluss der Arbeit.

Schlagbiegefestigkeit in cm^2/cm^3

- 51 e -



Präparate: 1 nach 24 h | nach 7 t

V. Die Haftintensität und ihre Messung.

A. Allgemeines.

Die Haftintensität stellt einen Begriff dar, über den hinsichtlich seiner Bedeutung wie auch seiner Bestimmung die Ansichten in der Fachliteratur durchaus geteilt sind. Die Kräfte, die ausser einer bewusst angebrachten mechanischen Verankerung, wie z.B. durch Schwalbenschwänze, Unterschnitte und dgl. den Halt einer Füllung sichern, wurden bereits frühzeitig in die Untersuchungen der Eigenschaften von Füllungsmaterialien einbezogen. In den bereits mehrfach erwähnten Arbeiten von Morgenstern¹⁹ und Kulka²⁰ wird auch über Verfahren zur Bestimmung der "Adhäsion" von Zementen berichtet. Morgenstern "kittete" angeraute Elfenbeinklötzchen zusammen, Kulka verband Elfenbeinwürfel durch Metallstifte, die in Einbohrungen in beiden Prüfkörpern einzementiert waren. Die zum Auseinanderreißen der verbundenen Elfenbeinstücke nötige Kraft stellte das Mass der "Adhäsion" dar. Jedoch besaßen die so erzielten Daten höchstens einen Anhaltswert, da Elfenbein und Dentin eine verschiedene Struktur haben, also eine direkte Aussage über den Halt einer Füllung im Zahn bei dieser Prüfmethode nicht möglich war. Entsprechend liegen die Verhältnisse bei etwas später von Proell⁵⁰ durchgeführten Messungen. Er brachte Zementklötzchen auf das angeraute, leicht ausgekehlte Ende von Glasstäben und bestimmte anschliessend das zum Abreißen erforderliche Gewicht, das das Mass der "Adhäsionskraft" darstellte.

Dagegen werden von Niederstrasser⁵¹ neben den Ergebnissen von an Elfenbein durchgeführten Messungen auch Werte für die "Haftintensität" von Zementen am Dentin mitgeteilt, wenn er auch nicht über die verwandte Untersuchungsmethode berichtet. Mit dem Begriff Haftintensität wird dabei das Ergebnis eines physikalischen Vorgangs bezeichnet, bei dem "die Pulverteilchen des Zements sich in die feinsten Rauigkeiten ihrer Umgebung einschmiegen und so den nötigen Halt

und die erforderliche Festigkeit garantieren". Nicht darunter zu verstehen ist - im Gegensatz zu den erwähnten Autoren - eine Klebfähigkeit der Zemente, die mit dem Abbinden erloschen ist oder auch eine chemische Verbindung. Diese nämlich soll nach von Idolski⁵² durchgeführten Phosphatzementprüfungen beim Zusammenbringen von Zementbrei mit Dentin durch Einwirkung der Phosphorsäure auf dieses unter Bildung eines "Zwischenkörpers" vorliegen. Jedoch konnte die Entstehung dieses Zwischenkörpers bis heute durch andere Arbeiten, wenn auch nicht einwandfrei widerlegt, so doch auch nicht (wie u.a. von Ruff⁵³) nachgewiesen werden.

Bei den in den USA vom Bureau of Standards durchgeführten Untersuchungen der Zahnzemente wurden von Paffenbarger⁴² und Souder⁴³ auch Dentin- und Elfenbeinstückchen, die sich jeweils an den Enden von Metallstäbchen befanden, aneinanderzementiert und anschliessend auseinandergezogen; man erhielt jedoch keine befriedigenden Resultate. Erst in präparierte Zahnkavitäten eingebrachte konische Prüfkörper hatten eine (mechanisch bedingte) ausreichende Haftfestigkeit. Auf Grund dieser Versuche verzichteten die Specifications auf eine Festlegung und Messung der Haftintensität, da Adhäsionskräfte praktisch keine Rolle spielen und der Halt einer Füllung nur durch mechanische Verzapfung zu erlangen sei.

Die sich an die Specifications anlehenden deutschen Vorschläge zur Prüfung zahnärztlicher Werkstoffe verhalten sich in der Frage der Haftintensität verschieden.

Drum⁴¹ verzichtet ebenfalls auf ihre Einbeziehung, da es seiner Meinung nach verfehlt sei, eine unsicher begründete Prüfung in die Normvorschriften aufzunehmen, zumal nach ihm die Haftintensität für die Brauchbarkeit eine sehr geringe Rolle spielt. Weikart⁴⁰ dagegen schlägt folgende Prüfmethodik vor: Aus Schmirgelleinen Nr. 2 werden Streifen von 8-10 mm Breite und etwa 6 cm Länge geschnitten und auf eine plane Unterlage gelegt. Darauf sitzt eine zweiteilige Form aus rostfreiem Stahl (Würfel von 5 mm³) die man mit Zement von Standart-

Konsistenz füllt. Die Form wird vorher mit einer Lösung von Hartwachs in Benzin ausgewischt. Zur Beseitigung überschüssigen Zementes wird eine plane Glasplatte aufgedrückt. Nach 30 Minuten wird die Form vorsichtig entfernt, so dass der Zementwürfel frei auf dem Schmirgelleinen aufsitzt.

Vor der Prüfung wird auf die Unterseite des Schmirgelleinens des Zementwürfels ein kleines 5 mm breites Eisenstück gegengehalten und das Schmirgelleinen herumgebogen, so dass es in eine Haltevorrichtung gespannt werden kann. Nunmehr wird in einer geeigneten Apparatur die Kraft ermittelt, die zum Abreissen des Würfels erforderlich ist. Diese Methode hat, worauf Hattemer und Kübel⁵⁴ hingewiesen haben, den Nachteil, dass das Schmirgelleinen in der Abreissapparatur nur am Rande festgehalten wird, während es in der Mitte nur lose auf dem nachträglich untergeschobenen Eisenstück liegt. Infolgedessen setzt der Abreissvorgang hier an den Rändern ein und schreitet von da, wenn auch rasch, zur Mitte fort, stellt also mehr ein Abziehen als Abreissen dar; dies hat eine Verfälschung der Ergebnisse zur Folge; da die am Apparat abgelesene Kraft nur auf einen nicht zu bestimmenden Bruchteil der (5 mm)³ grossen Fläche gewirkt hat, erscheint die Haftintensität kleiner als sie wirklich ist. Darüber hinaus stellt diese Prüfmethodik aber selbst bei Ausschaltung dieses Fehlers, wie u.a. Drum⁵⁵, sowie Kübel und A.J. Hattemer festgestellt haben, doch nur eine Methode zur Prüfung der Haftintensität von Zement an Schmirgelleinen dar. Hierbei entstände der Halt des Zements auf der stark körnigen Fläche nach seinem Erhärten durch eine mechanische Verzapfung derart, dass meist eine Trennung wohl praktisch nicht mehr möglich wäre und beim Abriss die Zerreißung innerhalb des Zementprüfkörpers selbst auftreten würde.

Es ist also zu fordern, die Prüfung der Haftintensität nicht an anderen Stoffen, bei denen andersgeartete Verhältnisse vorliegen, sondern an Dentin unter möglichst den der Präparation einer Kavität angehö-

herten und gut messbaren Bedingungen vorzunehmen, worauf ich im folgenden Abschnitt noch näher eingehen werde.

Zu dem Begriff der Haftintensität ist folgendes zu sagen; die "Adhäsion" wie sie zunächst angenommen wurde, ist zwar für das erste "an Ort bringen" (A.J. Hattemer) und Haften des plastischen Zements von Bedeutung, spielt aber nach dem Erhärten keine massgebende Rolle mehr, wie schon Herrenknecht sagte: "Wer sich auf die Klebfähigkeit eines Zements verlässt, ist verlassen." Vielmehr handelt es sich bei dem Haften des erhärteten Zements, wie bereits erwähnt wurde, vor allem um eine mechanische Verankerung, bedingt durch die Fähigkeit des Zements in die feinsten Rauigkeiten des Dentins einzudringen. Dies bezeichnet Falk²⁴ als Verzapfung, Spanner⁵⁶ überhaupt als Haftintensität. Jedoch ist unter diesem Begriff nach A.J. Hattemer, Kübel, Drum u.a. zweckmässig die Summe aller für den endgültigen Halt einer Füllung verantwortlichen Kräfte, sowohl der (weniger bedeutsamen) oberflächenwirksamen als auch der mechanischen Verzapfung aufzufassen, deren einwandfreie experimentelle Trennung nicht möglich ist.

B. Angewandte Prüfmethode.

Für die Abreissung findet die in Abb. 6 gezeigte von A.J. Hattemer und Kübel angegebene Apparatur Verwendung.

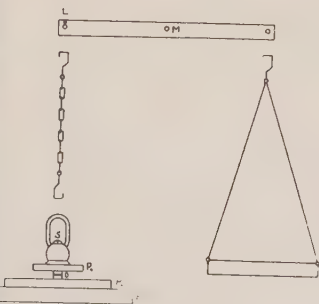
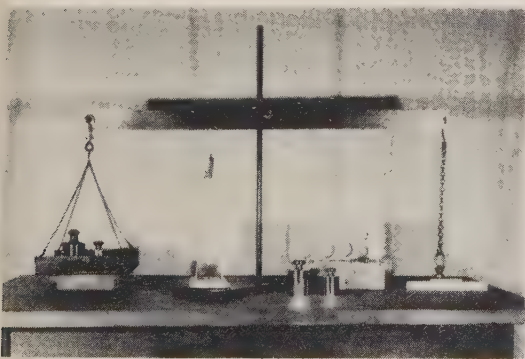


Abb. 6

Auf einem Stativ ist mittels einer Kreuzmuffel eine Achse befestigt; auf dieser ist ein 1 m langes hochkantstehendes Stahllineal drehbar gelagert. Es trägt an einem Ende eine 100 g schwere Waagschale, am anderen eine Kette mit Haken und angehängtem Halter von zusammen ebenfalls 100 g, befindet sich also im Gleichgewicht. Unter der Platte P_1 des Halters (siehe Abb.6a) befindet sich auf einem durch eine Schraubzwinge am Tisch befestigten Holzklotz H eine Messingplatte P_2 .

Auf den Platten P_1 und P_2 sind mittels Picein Dentinstückchen D aufgeklebt, deren freie Flächen durch den zu untersuchenden Zement aneinandergekittet werden. Nach Erhärten des Zements wird durch steigende Belastung der Schale das Abreissen durchgeführt. Ist mehr als 600 g Gewicht erforderlich, wird die 100 g schwere Waagschale durch eine 700 g schwere ersetzt, die dann die andere Seite der Waage um 600 g überwiegt. Ausserdem werden dabei zweckmässig statt Dentinscheiben grössere Dentinstücke, die in Ausbohrungen an Halter und Platte P_2 befestigt worden sind, verwandt.

Für Belastungen, bei denen auch die Picein-Befestigung dem Zug nicht standzuhalten vermag, wurde diese Methodik von A.J. Hattmer, Burkhardt⁵⁷ und Schoppe⁵⁸, sowie Ketterl und Kierse⁵⁹ noch so modifiziert, dass auf (quaderförmige) Molarenstücke mittels eines Kupferringes das zu untersuchende Füllungsmaterial (Zement oder Kunststoff) in Form eines Zylinders mit bekannter Berührungsfläche gebracht wird. Im Zylinder befindet sich ein Häkchen mit Öse, die mit der Kette verbunden wird. Der Dentinkörper wird an der Tischplatte in einen Schraubstock, dessen Backen gepolstert sind, in Längsrichtung der Dentinkanälchen eingespannt. Das Abreissen geschieht wie oben durch Belastung der grösseren Schale. Diese Prüfung wird an Dentin durchgeführt, dessen Oberfläche möglichst den Verhältnissen entspricht, die bei der Präparation einer Kavität durch Bohrer oder Schleifkörper vorliegt. Die planparallelen Dentinscheiben werden mittels einer Diamantscheibe gewonnen, indem möglichst grosse Querschnitte durch einen extrahierten Zahn ge-

legt werden. Die Grösse der zu verkittenden Fläche wird mit Hilfe eines Rasters mit Quadratmillimeterteilung gemessen. Die Dentinstücke werden aus extrahierten Molaren zweckmässig mit einer Schleifmaschine hergestellt, wobei dann verschiedene verwendbare Dentinflächen entstehen, die durch die Behandlung mit Karborundscheiben bekannter Korngrösse eine ähnliche Oberfläche wie eine präparierte Kavität besitzen. Die Messung der Haftintensität pro cm^2 wird bei Verkittung der Dentinstücke wieder mittels Rasterauszählung der Fläche, bei Aufsetzen eines zylindrischen Körpers aus Füllungsmaterial durch Verwendung eines Kupferringes ermöglicht, der beispielsweise bei Grösse 18 eine Berührungs- - und daher auch Abrissfläche - von $25,79 \text{ mm}^2$ aufweist. Damit ist auch eine gute Messbarkeit der Methodik gesichert.

Der Abreissversuch wird jeweils 60 Minuten nach Anmischbeginn des jeweiligen Füllmaterials durchgeführt.

C. Prüfungsergebnisse.

Im Folgenden bringe ich die Ergebnisse (in Mittelwerten) der von Kübel, A.J. Hattmer, Burkhardt und Schoppe, Ketterl und Kierse durchgeführten sowie ergänzender eigener Untersuchungen, in denen die Haftintensität von Füllungswerkstoffen mit der beschriebenen Apparatur gemessen wurde. Die Bezeichnung der Präparate ist die gleiche wie im Kapitel IV., A-E sind Silikat-, F-H Stein-, I-P Phosphatzemente.

Präp.	Haftintensität in kg/cm^2	Präp.	Haftintensität in kg/cm^2
A	2,647	I	9,813
B	2,996	K	9,176
C	1,954	L	8,981
D	1,277	M	8,662
E	2,946	N	11,543
F	8,152	O	9,882
G	7,385	P	11,276
H	15,857		

Tab. 12

Haftintensität von Dentalzementen.

Bei selbsthärtenden Kunststoffen ist an sich eine sehr gute Haftintensität zu verzeichnen (Präp. a : $20,53 \text{ kg/cm}^2$, Präp. c : $27,87 \text{ kg/cm}^2$), jedoch kann ihre Aufbringung auf lebendes Gewebe, in diesem Fall Dentin, auf Grund der Ergebnisse von Untersuchungen, auf die ich nun näher eingehen werde. nicht befürwortet werden.

VI. Die Gewebewirkung von Füllungsmaterialien.

A. Allgemeines.

Bei der Besprechung der Silikatzemente habe ich geschildert, wie bei deren Einführung in die Zahnheilkunde der anfänglichen Begeisterung über dieses scheinbar ideale Füllungsmaterial bald Enttäuschung oder sogar völlige Ablehnung, bedingt durch die auftretenden Misserfolge, folgte. Auch bei den selbsthärtenden Kunststoffen war der Glaube an die durchschlagenden Vorteile dieser neuen Werkstoffe anfänglich so gross, dass bekanntlich eine Reihe amerikanischer Dental-Firmen die Produktion von Silikatzementen zu Gunsten der autopolymerisierenden Kunststoffe einstellte. Bald aber wurden Klagen, zunächst vor allem über mangelnde Farbbeständigkeit, laut; gar mancher "schöne Schwan" verwandelte sich bald in ein hässliches Entlein. Zwar konnte dieser Nachteil durch Änderung der Katalysator-Systeme weitgehend ausgeschaltet werden; als unbefriedigend erwies sich aber auch die Volumbeständigkeit, durch Schrumpfung und thermische Einflüsse bedingt. Schwerer wogen noch die bald vielfach unter Kunststoff-Füllungen beobachteten Pulpennekrosen, So berichtete u.a. Maegelin⁶⁰, dass die histologische Auswertung von 90 mit verschiedenen schnellhärtenden Kunststoffen gefüllten Zähnen, von denen zwei Drittel mit Unterfüllungen versehen waren, bei allen Pulpenschädigungen zeigte. Derartige Ergebnisse haben dazu geführt, dass teilweise in der Literatur von der Verwendung autopolymerisierender Kunststoffe als Füllungsmaterial, zumindest in ihrem heutigen Entwicklungsstand abgeraten wird. Beispielsweise werden an der Baseler Klinik keine Kunststofffüllungen mehr gelegt. Die Pulpenschädigungen werden teilweise, so u.a. von Spreter von Kreudenstein⁶¹ auf die toxische Wirkung der Acceleratoren im Monomeren, tertiärer aliphatischer und aromatischer Amine, zurückgeführt. Andere Autoren, so beispielsweise Castagnola³⁷ oder C.H. Fischer und Buchhorn⁶² sind der Ansicht, dass die schädigende Wirkung durch die

Wasserstoff-Ionenkonzentration des Monomeren bedingt sei, die sich von physiologischen pH-Wert des Gewebes teilweise beträchtlich unterscheidet; wenn auch bei verschiedenen Kunststoffen recht unterschiedlich, hat die monomere Flüssigkeit der in Deutschland im allgemeinen verarbeiteten selbsthärtenden Kunststoffen ein pH zwischen 2 und 4,5, während der physiologische pH-Wert 7,4 beträgt. Einigkeit besteht jedenfalls darüber, dass die Schädigungen auf das bei der Autopolymerisation verbleibende Restmonomere zurückzuführen sind. Dass dessen Einwirkung auf das lebende Pulpengewebe über die Dentinkanälchen und Odontoblastenfortsätze auch durch sorgfältige Phosphatzementunterfüllung, selbst in Verbindung mit einer Ferrozink-Imprägnation nicht auszuschalten ist, ist durch die oben erwähnten Untersuchungen und zahlreiche andere nachgewiesen.

Weit schwerer wiegend als die zahlreichen bei der Verwendung von Kunststoffen beobachteten Misserfolge ist aber ein Faktor zu bewerten, der ebenfalls auf dem Vorliegen freien Monomers und einer nicht zu verhütenden Gewebebeeinflussung durch dieses beruht, erstaunlicherweise aber selbst in grösseren Übersichtsreferaten über Kunststoffe, wie beispielsweise von Strack⁶³, Docking⁶⁴ oder Sprete v. Kreudenstein⁶⁵ kaum oder überhaupt nicht beachtet wird. Die Tatsache, dass sowohl das Monomere selbst als auch die als Katalysatoren, Stabilisatoren etc. beigemengten Stoffe ihrem physikalisch-chemischen Aufbau nach Mitosebeeinflussenden Charakter besitzen können, ist bedeutungsvoll in Hinsicht auf eine mögliche cancerogene Wirkung.

Wohl bedingt durch die erst kurze Dauer ihrer Anwendung beschränken sich die in der zahnärztlichen Literatur vorliegenden Untersuchungen von Kunststoffen im wesentlichen auf die Prüfung ihrer technischen Eigenschaften im Munde; wie überhaupt methodische Untersuchungen des toxikologischen und gewebobiologischen Verhaltens der in der

Zahnheilkunde verwandten Werkstoffe, wie sie beispielsweise die amerikanische Medizin in dem Handbuch der auf ihre cancerogene Aktivität getesteten Stoffe⁶⁶ (in der Publikation Nr. 149 des öffentlichen Gesundheitsdienstes) besitzt, noch nicht vorliegen. Ansätze dazu sind erfreulicherweise zu verzeichnen, so für einige Kunststoff-Wurzelfüllungsmaterialien in von Schubert⁶⁷ an Einzellern und Matten durchgeführten Prüfungen des gewebeschädigenden Verhaltens. Aussagen über cancerogene Eigenschaften waren bei der Kürze der Versuchsdauer allerdings nicht möglich.

Die Notwendigkeit derartiger Untersuchungen ergibt sich, wie erwähnt, schon bei Betrachtung der Struktur der auch im fertigen Polymerisationsprodukt noch frei vorliegenden Substanzen, überwiegend ungesättigter aromatischer Natur. Bereits 1939 war von Otto Schmidt⁶⁸ eine Theorie über den Zusammenhang zwischen der Konstitution aromatischer Substanzen und ihrer cancerogenen Wirkung aufgestellt worden; diese beruht danach auf der Dichte beweglicher π -Elektronen in den Mesoregionen höherer Aromaten, die wegen dieser krebserzeugenden Wirkung den Namen K-Regionen erhielten. π -Elektronen sind bekanntlich die beweglichen Elektronen, die in der herkömmlichen Darstellung des Benzolrings das vierte Elektronenpaar der einzelnen C-Atome bilden und dabei in der Schreibweise der klassischen Valenzchemie durch die Doppelbindung symbolisiert werden. Für die cancerogene Wirksamkeit sind dabei nach O. Schmidt, Clar, Elstert Pauling u.a. die auf der hohen Elektronendichte in den K-Regionen beruhenden schwach "basischen" Eigenschaften der aromatischen Stoffe von Bedeutung.

Die Elektronen wirken ausser durch ihr Auftreten überhaupt wohl auch noch durch Faktoren räumlicher Art, so beispielsweise durch ihren linearen Abstand in den Polymeren. Freie oder wieder freiwerdende Monomere vernetzen sich im Gewebe vermutlich mit funktionswichtigen Proteinen oder Nukleoproteiden der Zellen und führen zu deren irreversibler Veränderung bzw. Blockierung.

Zusammenfassend kann man eine mögliche cancerogene Wirkung, die ausser polymeren Aromaten auch noch einigen aliphatischen und sogar anorganischen Substanzen zukommt, darauf zurückführen, dass in der Körperzelle ein "angeregter" (O.Schmidt) Zustand hervorgerufen wird, der ihre Mutation zur Krebszelle erleichtert. Darüber hinaus stellt beispielsweise das als Stabilisator verwandte Hydrochinon mit dem aus ihm durch Oxydation entstehenden Chinon einen Komplex dar, der die Zellatmung zu beeinflussen vermag. Dass am Anfang des Krebsgeschehens in ihrer Atmung geschädigte Zellen stehen, ist von Warburg bewiesen worden.

Erhärtet wurde diese Annahme durch Untersuchungen von B.S. Oppenheimer und E.T. Oppenheimer⁶⁹, die durch subcutane Implantation von Folien aus regenerierter Zellulose, Polyäthylen, Vinylchlorid und anderen Kunststoffen bei der Ratte Sarkome hervorriefen. Ähnliche Gewebewirkung bei verschiedenen Kunststoffen beobachteten Turner⁷⁰, Druckrey und Schmähl⁷¹ wobei letztere nachweisen konnten, dass für die cancerogene Wirkung weder der mechanische Reiz dieser Implantate allein noch Verunreinigungen verantwortlich zu machen waren. Wenn auch mechanische Verletzungen der Zellen durch die Kanten der Folien in diesen Versuchen eine gewisse Rolle spielten (Nothdurft), war der eigentliche Träger der krebserzeugenden Wirkung der jeweilige Kunststoff selbst. Auf Grund dieser Erwägungen und Untersuchungsergebnisse ist deshalb weit mehr noch als ihrer oben erwähnten örtlichen Nachteile wegen, insbesondere den selbsthärtenden Kunststoffen gegenüber Zurückhaltung angezeigt, solange nicht in methodischer Untersuchung, möglichst an verschiedenen Tiergruppen, ihre Unschädlichkeit dem Körpergewebe gegenüber erwiesen ist. Die Möglichkeit zur Einwirkung auf dieses ist ausser, wie erwähnt, via Dentinkanälchen auf die Pulpa auch in Folge der u.a. von Meyer⁷² und Loebich⁷³ nachgewiesenen relativ hohen Abriebfähigkeit der Kunststoffe gegeben.

B. Gewebewirkung von Zementen.

Zum Vergleich mit den anschliessend aufgeführten Resultaten von Kunststoffuntersuchungen bringe ich zunächst Ergebnisse von Prüfungen der Gewebewirkung verschiedener Zahn-Zemente, die von A.J. Hattemer mit Augustin⁷⁴, Burkhardt⁵⁷ und Schoppe⁵⁸ durchgeführt wurden.

Versuchstiere waren gesunde männliche Ratten, die 15 - 20 Wochen alt und durchschnittlich 200 g schwer waren. In Evipan-Narkose wurde bei insgesamt 50 Tieren in den Oberschenkel die Implantation linsenförmiger Stückchen verschiedener Zemente vorgenommen und die Wunde jeweils durch Haut+Fasciennaht geschlossen.

Nachdem die Tiere nach bestimmten Zeiträumen, maximal 6 Monaten, getötet worden waren, wurde die histologische Auswertung der Befunde an den hergestellten Gewebspräparaten in Zusammenarbeit mit dem Oberarzt des pathologischen Instituts der Universität Mainz (Direktor Prof. Dr. Klinge) Dozent Dr. Fassbender, sowie mit dem Oberarzt des pathologischen Instituts der Universität des Saarlandes in Homburg (Direktor Prof. Dr. Rotter), Doz. Dr. Kling, durchgeführt. Schwellungen und dgl. waren makroskopisch an den Versuchstieren nicht zu beobachten. Bei beiden Auswertungen zeigten sich folgende Besonderheiten:

1. Bei Präparaten nach 24 Stunden Liegedauer der Implantate.

Eine starke diffuse Durchsetzung des Bindegewebes und der Muskulatur mit vorwiegend eosinophilen Granulozyten sowie begleitendem Oedem. Hier und da ist Untergang der Muskelfasern zu beobachten.

2. Bei Präparaten mit 3 Tagen Liegedauer der Implantate.

Schwere Gewebseinschmelzung. Abszedierung, verbreiteter Muskeluntergang, Schorfbildung an der Oberfläche, phlegmonöse Durchsetzung in der Nachbarschaft, Fibrindurchtränkung und Wucherung der ortsständigen Bindegewebszellen.

3. Bei Präparaten mit 8 Tage Liegedauer der Implantate.

Das Implantat ist umgeben von einem breiten Saum aus jungdlichem Bindegewebe, das äusserst zellreich ist und nach innen hin Nekrosen und zerfallende Leukozyten umschliesst. Hier und da myogene Riesenzellen.

4. Bei Präparaten mit 6 Monaten Liegedauer.

Die Umgebung des Implantats besteht aus einem älteren faserreichen und noch immer zellreichen Bindegewebe. In der Wand dieser Kapsel finden sich massenhaft grosse Bindegewebszellen. Im Muskelgewebe und lockeren Bindegewebe sind keine entzündlichen Reaktionen wahrzunehmen.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass nach einer Phase stärkerer Gewebeschädigung, wohl hauptsächlich durch den Fremdkörperreiz bedingt, nach 4 - 6 Monaten die Implantate bindegewebig umschlossen sind. Ausgestossen wurden null Prozent.

In flüssiger Konsistenz mittels dicker Kanüle eingebrachte Zemente führten dagegen naturgemäss durch die eiweissdenaturierende Wirkung der Phosphorsäure zu Nekrosen und wurden grösstenteils ausgestossen. Die Reaktionen bei den erhärteten Silikat- und Phosphatzementstückchen entsprachen einander.

Die Untersuchungen über den Zeitraum von 6 Monaten auszudehnen war nicht erforderlich, da Spätreaktionen, wie Tumoren bei den Zementen auf Grund der Struktur ihrer Bestandteile nicht zu erwarten sind, was auch in der langen Zeit der Verwendung dieser Füllungsmaterialien sich klinisch erwiesen hat.

C. Gewebewirkung von schnellhärtenden Kunststoffen.

Auf dem Gebiet der in der Zahnheilkunde verwendeten Kunststoffe hat von den im ersten Abschnitt dieses Kapitels ausgeführten Gedankengängen und Untersuchungen O.Schmidts, Oppenheimers, Turner und Druckreys ausgehend, A.J.Hattener zusammen mit Schmidt-Ruppin⁷⁵ seit 1953 methodische Untersuchungen des Gewebeerhaltens von Methacrylaten, Polyamiden und Sili-

konkautschuken im Tierversuch durchgeführt. Dabei zeigten Silikone ein sehr günstiges, gewebefreundliches Verhalten, recht befriedigend schienen auch, soweit das zunächst gesagt werden konnte, Methacrylate bei sachgemässer und zu Ende geführter Wärmepolymerisation zu sein. Ungünstiger dagegen lagen die Verhältnisse bei Polyamiden und schnellhärtenden Kunststoffen, wo es zu Entzündungen, Schwellungen und teilweise Ausstossung der Implantate kam.

In Weiterentwicklung dieser Untersuchungen prüfte ich zusammen mit A.J. Hattmer insbesondere die autopolymerisierenden Kunststoffe an der Ratte. Zur Verwendung kamen ausschliesslich Exemplare aus spontantumorfreen Ratteninzuchtstämmen, die ein halbes Jahr alt waren und ein Durchschnittsgewicht von 250 g besaßen. Nach Verabreichung von 1 ccm Evipan-Natrium i.m., die ausreichend für eine Narkosedauer von durchschnittlich 1-1 1/2 Stunde waren, wurden die Implantationen subcutan, intramuskulär, sowie intraperitoneal vorgenommen. Dabei wurde die Ratte auf ein Brettchen geschnallt, worauf jeweils 0,5 ccm autopolymerisierendes Monomer-Polymergemisch mittels einer dicken Kanüle injiziert wurde.

Nach der Implantation wurden die Tiere, um die Gefahr einer Lungenentzündung durch die Unterkühlung in der Narkose auszuschalten, in Zellstoff eingewickelt und in Einzelkäfige verbracht, wo sie regelmässig beobachtet werden konnten.

Diesen Versuchen voraus gingen orientierende Toxizitätsbestimmungen an der weissen Maus, da, wie bereits erwähnt, in der Literatur keine Messungen der Toxizität von Kunststoffen vorliegen. Bei subcutaner Injektion von Methacrylsäure-Monomer betrug die dosis tolerata pro 20 g Maus 0,25 ccm, von Polymer dagegen, das 1:2 in Tylose suspendiert war, 500 mg ohne Grenze subcutan. Wie nach den im allgemeinen Teil angeführten Voraussetzungen zu erwarten war, zeigte sich dabei, dass das Polymer weit weniger toxisch ist als das Monomer, was bei Betrachtung von dessen ungesättigter Natur und des darauf beruhenden reaktionsfreudigen Verhaltens leicht zu erklären ist.

Fast analog dazu war nun das Gewebeverhalten der Implantate. Bei intraperitonealer Injektion der Flüssigen Monomer-Polymer-Gemische kam es innerhalb der ersten 4 Wochen bei 75% der Tiere zu Darmverschluss. Bei der Sektion zeigten sich im Unterbauch harte, mit Darm und Peritoneum verbackene Kunststofftumoren.

Man hat den Eindruck, dass das Gewebe über die Zone einer direkten Einwirkung des Implantats hinausgehende Polymerisationsvorgänge durchgemacht hat; diese sind möglicherweise bedingt durch Reaktionen zwischen dem Monomeren und organischen Radikalen des Gewebes, was Wilke⁷⁶ für das Acrylat nachgewiesen hat. Jedenfalls spielen Polymerisationsvorgänge als solche für die Gewebereaktion die Hauptrolle, was auch daran zu erkennen ist, dass Implantate von in Tylose suspendiertem Methacryl-Polymerpulver bei gleicher Injektionstechnik weder primär entzündliche Reaktionen noch Malignome als Spätreaktionen ergaben, sondern bindegewebig eingekapselt wurden.

Bei den subcutan sowie intramuskulär injizierten schnellhärtenden Kunststoffen zeigten sich als Primäreffekte in den ersten Tagen heftige Entzündungen; bis zu 60% der Implantate wurden ausgestossen. Bei den anderen Tieren fanden sich nach Abklingen dieser Erstreaktionen über eine Beobachtungsdauer von 1-1 1/2 Jahren hin harte, runde Implantat-Stückchen, die ca. 1 cm gross, in Bindegewebe eingelagert und mit der Subcutis verwachsen waren. Es konnte in diesem Zeitabschnitt keine Tumorbildung beobachtet werden. Auch an der Mainzer Klinik wurde neben den mechanischen Eigenschaften vor allem die Wirkung von Kunststoffen auf die Pulpa geprüft. Die Ergebnisse sind in Arbeiten von Posern⁷⁷, Hagemann⁷⁸, Riethe⁷⁹ und Kluczka⁸⁰ niedergelegt. Aufgrund ausgedehnter Prüfungen an der Hundepulpa und klinischer Verwendung kommen auch diese Autoren zu dem Resultat, dass der Kunststoff nach Ausschaltung der derzeitigen Mängel berufen sein kann, eine Lücke in den Materialien der konservierenden Zahnheilkunde auszufüllen, doch muss wegen seiner beobachteten Pulpenschäden von einer indikationslosen Anwendung gewarnt werden.

In jüngster Zeit haben A.J. Hattemer und K.H. Schmidt⁸¹ nach einer Latenzzeit von über zwei Jahren bei einem Wistar - Rattenstamm Tumoren an der Implantationsstelle autopolymerisierender Kunststoffe beobachtet, die histologisch als Fibrosarkome diagnostiziert wurden. Diese Autoren glauben, dass für die Entstehung von Malignomen im wesentlichen die durch die Polymerisation im Gewebe zustandekommenden Eiweissveränderungen angeschuldigt werden müssen. Die Struktur des Implantats dürfte dabei keine ausschlaggebende Rolle spielen, da entsprechende, mittels Wärmepolymerisation erzielte Produkte nicht zu Malignomen führten. Aufgrund dieser Ergebnisse vertreten die Autoren die Ansicht, dass autopolymerisierende Kunststoffe vor einer allgemeinen Verwendung am Patienten in grösstem Umfange noch geprüft werden müssen.

Wenn auch nach dem Ergebnis aller dieser noch weiterauszubauenden Versuche nach nichts Abschliessendes gesagt werden kann, zudem auch das Verhalten der autopolymerisierenden Kunststoffe in der Zahnheilkunde von einer Reihe verschiedener Faktoren abhängig ist, ist doch an Stellen, wo die Möglichkeit einer Verbindung mit Körpergewebe besteht, die Verwendung selbsthärtender Kunststoffe nicht zu empfehlen; diesen Grundsatz hat sich im übrigen die plastische Chirurgie⁸², insbesondere im carzinomgefährdeten Gebiet, schon seit längerer Zeit zu eigen gemacht.

VII. Besprechung und vergleichende Wertung der Prüfmethode und ihrer Ergebnisse.

=====

Den Kern der Untersuchungen dieser Arbeit stellten die Prüfungen der Kanten- und Schlagbiegefestigkeit dar, weshalb ich zunächst auch in der Besprechung auf sie eingehen werde.

Bei beiden Prüfungen war die Erzielung möglichst weitgehend objektiver Vergleichsergebnisse vor allem von der Herstellung der Prüfkörper abhängig. Hier liegt denn auch die Hauptursache zu den Fehlerquellen vieler Materialprüfungen und zwar nach Weikart an vier Faktoren, die die Eigenschaften der Zemente beeinflussen können.

- a) dem Mischungsverhältnis
- b) der Anmischtechnik
- c) der Anmischdauer
- d) der Temperatur

Durch die Zugrundelegung der Normen des Bureau of Standards wurden diese Fehlerquellen in grösstmöglichem Masse ausgeschaltet, gleichzeitig erhielten die Prüfungen eine Eigenschaft, die von jeder wissenschaftlichen Prüfmethode zu fordern ist, die der Reproduzierbarkeit. Punkt d und c sind ohne weiteres durch genaue Daten festgelegt, Punkt a ebenfalls durch die in den Specifications vorgeschriebene Bestimmung der Standartkonsistenz. Diese stellt, um es noch einmal zu erwähnen, die durch Befragung zahlreicher Zahnärzte in den USA ermittelte, am meisten gebrauchte Anmischkonsistenz dar, deren gewichtsmässige Erfassung durch ergänzende wissenschaftliche Untersuchungen ermöglicht wurde. Es handelt sich dabei in erster Linie um eine Vergleichskonsistenz zu Prüfungszwecken, was m.E. auch in kritischen Stellungnahmen zu den amerikanischen Prüfnormen wie beispielsweise von Kuhn⁸³ übersehen wird. Für spezielle Zwecke, wie z.B. bei Phosphatzementen entweder zum Einsetzen prothetischer Arbeiten oder als Füllungsmaterial wäre anzuregen, dass die Her-

stellerfirmen das zur Erzielung optimaler Endresultate erforderliche Pulver-Flüssigkeitmischungsverhältnis ihrer Präparate in der Gebrauchsanweisung angeben.

Auch Punkt b, die Anmischtechnik ist vom Bureau of Standarts vorgeschrieben worden, jedoch können hierbei einige unkontrollierbare Momente, wie die Handhabung des Spatels und der durch ihn auf die Zementmasse ausgeübte Druck beim Anmischen, die Intensität des Durchmischens von Pulver und Flüssigkeit, die Art des Verreibens und Ausstreichens der plastischen Zementmasse, nicht ganz ausgeschaltet werden. Alle diese von Kleinsorgen⁸⁴ als "persönliches Moment" bezeichneten Faktoren, die das Einsetzen der Füllung und die Intensität der Reaktion zwischen Pulver und Flüssigkeit und damit den Abbindeverlauf sowie die Eigenschaften des Probekörpers mitbestimmen, sind selbst bei einer Person, in weit höherem Masse natürlich bei mehreren, kaum festzulegen. Dennoch dürfte zu erreichen sein, dass bei Standartisierung aller Arbeitsgänge die Ergebnisse von verschiedenen Seiten ausgeführter Materialprüfungen höchstens im Rahmen der Streuung differieren. Eine weitere Möglichkeit zu Fälschung der Prüfungsergebnisse konnte durch die verwendeten Prüfformen vermieden werden. Die hohe Massgerechtigkeit der erzielten Prüfkörper habe ich bereits angeführt. Lagerungszeit und Aufbewahrung der Prüfkörper bis zu den Untersuchungen waren durch die Prüfungsvorschriften festgelegt. Die Objektivität der Kanten- und Schlagbiegefestigkeitsprüfungen selbst war bei der persönliche Momente weitgehend ausschaltenden Anordnung der beschriebenen Prüfapparatur, sowohl nach den Erfahrungen insbesondere Weikarts, als auch meinen eigenen Beobachtungen gesichert. So entsprachen die Untersuchungsergebnisse bei Wiederholung der Prüfungen einander auch in hohem Grade. Bei der Messung der Haftintensität lag eine besondere Schwierig-

keit in den in dieser Frage weit auseinandergehenden wissenschaftlichen Ansichten und Prüfmethoden. Dennoch dürfte die gewählte Methodik einer Abreissprüfung am Dentin unter den beschriebenen Bedingungen den Verhältnissen bei einer Füllung im Munde weitgehend entsprechen, was sich auch in einer Reihe von in der Mainzer und Münchener Schule mit ihr durchgeführten Prüfungen ergeben hat. Etwas am Rande dieser Arbeit, deren Ziel in erster Linie die Bestimmung physikalischer Eigenschaften von Füllungsmaterialien ist, lagen die Prüfungen der Gewebewirkung. Dennoch geht gerade aus ihnen hervor, dass zur Beurteilung der Güte eines Werkstoffes eine Summe verschiedener Eigenschaften zu berücksichtigen ist, Deshalb wurde auch dieser besonders für den Bereich der Kunststoffe noch kaum erforschte Fragenkomplex in meine Untersuchungen einbezogen. Nach den dabei gefundenen Ergebnissen kann gesagt werden, dass dieses Gebiet noch eingehender und sorgfältiger Erforschung bedarf. Bei Ausschaltung der aufgezeigten Gefahren besteht für die Kunststoffe die Möglichkeit, dereinst vielleicht das "ideale Füllungsmaterial" zu werden.

Zwar erhebt diese Arbeit nicht den Anspruch auf Vollständigkeit, was bei der Grösse des Fragenkomplexes auch kaum möglich wäre, doch will sie eine Reihe alteingeführter Präparate mit einigen neueren vergleichend werten, wobei speziell Eigenschaften geprüft wurden, deren Bestimmung von dem Besitz entsprechender Einrichtungen oder längerer Versuchsdauer abhängig ist, vom praktischen Zahnarzt also kaum vorgenommen werden kann. Die Auswertungen sind in Tabelle 13 einander gegenüber gestellt, wobei die Ergebnisse von Löslichkeitsprüfungen, die von A.J. Hattmer und Pietsch⁸⁵ durchgeführt wurden einbezogen sind. Die Bezeichnung der Präparate entspricht der in den anderen Kapiteln dieser Arbeit.

Präp.	Kantenfestigkeit in kg x cm nach 7 Tg.	Schlagbiegefestigkeit in cm kg/cm ² nach 7 Tg.	Haftfestigk. in kg/cm ² nach 1 St.	Löslichkeit in Gewichts% nach 7 Tg.
A	4,4	0,66	2,647	0,975
B	4,9	0,68	2,996	1,091
C	3,75	0,40	1,954	1,472
D	3,1	0,38	1,277	2,066
E	5,3	0,74	2,946	1,385
F	3,4	0,43	8,152	
G	3,2	0,45	7,385	
H	5,4	0,80	15,857	
I	2,9	0,51	9,813	0,143
K	2,65	0,40	9,176	
L	2,8	0,44	8,981	0,187
M	2,55	0,43	8,662	
N	2,85	0,50	11,543	0,393
O	2,7	0,50	9,882	
P	2,95	0,52	11,276	
a	20,5	4,52	20,53	
b	13,0	2,6	15,12	
c	11,5	0,82	27,87	0,053

Tab. 13

Eigenschaften von Dentalzementen und Kunststoffen
in Vergleich.

In dieser vergleichenden Tabelle ist die Kantenfestigkeit, wie in der Literatur - so u.a. bei Rottke - üblich durch das jeweils erzielte Biegemoment des Prüfkörpers aus dem betreffenden Werkstoff ausgedrückt. Das zusätzliche Kriterium des vor Bruch der Probe erreichten Biegewinkels ist entsprechend der Sprödigkeit der Zemente bei diesen recht klein, bei den Kunststoffen dagegen recht beachtlich. Ich habe es im Gegensatz zu anderen Autoren in die Besprechung einbezogen und auch im Zusammenhang mit dem Biegemoment graphisch dargestellt, da es immerhin ergänzend Aufschluss über die Elastizität der Stoffe zu geben vermag. Das Biegemoment nach 7 Tagen stellt einen Wert dar, der auch über einen längeren Zeitraum hin sich nicht mehr wesentlich ändert, was in orientierender Prüfung geklärt werden konnte. Die mehr vorübergehenden Charakter besitzende Grösse des Biegemoments nach 24 Stunden wurde deshalb nicht in die Vergleichstabelle übernommen.

Entsprechend verhält es sich bei der Schlagbiegefestigkeit, die im Durchschnitt im Verlauf der ersten Woche absinkt, wohl bedingt durch ein mit der Verfestigung der Werkstoffe verbundenes Sprödewerden. Auch hier wurde deshalb als Vergleichswert der nach einer Woche gefundene gewählt. Die Haftfestigkeitsbestimmung, in meinen Untersuchungen vorwiegend ergänzender Art, wurde wie bei dieser Prüfung üblich nach 1 Stunde vorgenommen, in gleicher Weise wie es auch die Autoren der von mir einbezogenen Untersuchungsergebnisse getan haben.

Die von Fietsch gefundenen Löslichkeitsergebnisse betreffen zwar nur einen Teil der von mir untersuchten Präparate. Dennoch stellen sie eine wertvolle Ergänzung als Vergleichsgrundlage dar. Ich habe von diesen in verschiedenen Zeiträumen vorgenommenen Messungen, entsprechend den Vorschriften des Bureau of Standards, nur die nach 7 Tagen in meine Tabelle einbezogen.

Die Ergebnisse der Gewebeprüfungen wurden in der Tabelle nicht angeführt, da hier die Unterschiede nicht zwischen den einzelnen Präparaten, sondern zwischen den Gruppen der Zemente und der Kunststoffe bestehen. Betrachtet man nun die einzelnen Gruppen der Tabelle, so kann Folgendes gesagt werden:

Bei A - E, den Silikatzementen ist zunächst festzustellen, dass der Gitterwerkstoff E hinsichtlich seiner mechanischen Eigenschaften, der Kanten- und Schlagbiegefestigkeit an der Spitze der untersuchten Werkstoffe liegt, wenn seine Überlegenheit dem besten Silikatzement gegenüber hinsichtlich der Kantenfestigkeit auch nicht zwischen 100 - 200%, sondern knapp 8% beträgt. Dazu ist zu bemerken, dass sowohl E als auch B am pulverreichsten von dieser Gruppe angemischt werden, was für die erzielten Werte mitverantwortlich zu machen ist. Recht günstig liegen die mechanischen Eigenschaften auch bei A, während C und insbesondere D abfallen. Bei letzterem handelt es sich um ein Silikatzement, dem zur Erzielung grösserer Härte Diamantstaub zugesetzt ist, dieser ist in den Grundkörper des Zements nur eingelagert; die dadurch erzeugte Inhomogenität ist, wie ich im Verlauf der Arbeit bereits erwähnt habe, die natürliche Ursache der geringeren Widerstandsfähigkeit dieses Präparates Beanspruchungen durch Zug und plötzlich auftretenden Kräfte (Schlag) gegenüber. Die erzielten Biegewinkel in Tab. 10 entsprechen in ihrer Abstufung dem bereits hinsichtlich des Biegemoments gemachten Ausführungen. In der Haftfestigkeit zeigt B den besten Wert, gefolgt von E und den drei anderen in der gleichen Reihenfolge wie bei den anderen Kriterien (Kanten- und Schlagbiegefestigkeit). Im übrigen zeigt sich, dass die Silikatzemente eine recht geringe Haftfestigkeit besitzen, diese ist eigentlich nur bei Stein- und Phosphatzementen von Bedeutung. Bei der Löslichkeit zeigen sich sowohl A als auch B dem Gitterwerkstoff überlegen, was für diesen nicht ganz unbedenklich ist, da die Glasfasern bei

ihm, wie bei D der Diamantstaub, nur eingelagert sind, sein Grundgerüst also an sich schon sehr empfindlich gegen Veränderungen ist. Die Steinzemente F - H entsprechen in ihren Eigenschaften weitgehend den Silikatzementen; hier zeigt der Gitterwerkstoff unbestreitbar die besten Werte, insbesondere in der Haftintensität, wie überhaupt diese naturgemäss bei den Silikophosphaten weit besser als bei den Silikaten ist.

Bei den Phosphatzementen ist besonders auffällig, dass die Werte der Kantenfestigkeit sich nur wenig voneinander unterscheiden, wenn sie auch jeweils bei den normalhärtenden etwas besser sind als bei den entsprechenden schnellhärtenden Präparaten. Das absolut beste Ergebnis zeigt Zement P, das hinsichtlich der Schlagbiegefestigkeit ebenfalls an der Spitze liegt. Jedoch besteht auch hier keine starke Differenz zwischen den Werten dieser Gruppe, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass in der Zusammensetzung der Präparate keine so grossen Unterschiede bestehen, wie sie besonders hinsichtlich der Beimengungen bei den Silikatzementen anzutreffen sind. Die (relativ geringen) Unterschiede in dieser Klasse sind mit durch die Korngrösse bedingt, wie z.B. P ein sehr feinkörniges Pulver besitzt. So zeigt dieses Zement denn auch nach N die mit einigem Abstand beste Haftfestigkeit, während die übrigen hier wieder annähernd gleiche Ergebnisse haben, die normal- wieder etwas bessere als die schnellhärtenden. Die wenigen vorhandenen Löslichkeitswerte liegen praktisch alle innerhalb des in der Specification No. 8 vorgesehenen Bereichs, die eine Löslichkeit von maximal 0,3% nach 7 Tagen zulässt.

Die Kunststoffe zeigen in allen Prüfungskriterien weit höhere Werte, insbesondere Präparat a. Der relative Abfall von c in den mechanischen Eigenschaften ist auf die starke Pigmentierung mit Metalloxyden zurückzuführen. Seine Haftfestigkeit ist hoch, da es

speziell zum Einsetzen von Gussfüllungen und festsitzendem Zahnersatz als "Kunststoff-Zement" geschaffen wurde. Auch hat es eine sehr geringe Löslichkeit.

Hinsichtlich der biologischen Eigenschaften, bei denen wie erwähnt die Unterschiede nur zwischen den beiden grossen Gruppen der Dentalzemente und autopolymerisierenden Kunststoffe bestehen, ist zu unterscheiden zwischen der Wirkung auf die Pulpa und darüber hinausgehend der Wirkung auf das übrige Körpergewebe. Der Pulpa gegenüber verhalten sich, wie bekannt, die Phosphatzemente und im allgemeinen auch die Steinzemente reizlos. Bei den Silikatzementen ist, trotz gelegentlich geäusselter gegenteiliger Ansicht, eine Unterfüllung mit Phosphatzement angezeigt und als Schutz auch ausreichend. Bei den Kunststoffen dagegen ist nach den zitierten Autoren dieser Pulpenschutz auch bei sorgfältiger Unterfüllung nicht mit Sicherheit zu erreichen. Hinsichtlich der Gewebewirkung sind die Zemente, von durch den Fremdkörperreiz bei der Implantation ausgelösten entzündlichen Frühererscheinungen abgesehen, auf die Dauer unschädlich; autopolymerisierende Kunststoffe führen im Gewebe zunächst zu Polymerisationen und Nekrosen, was teilweise ihre Ausstossung bedingt. Können sie bindegewebig eingekapselt werden, bleiben sie jahrelang praktisch reaktionslos an ihrer Stelle. Nach einer Latenzzeit, die in den oben beschriebenen Untersuchungen zwei Jahre betrug, können sie sodann teilweise maligne Tumoren im Tierversuch auslösen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Verwendung der selbsthärtenden Kunststoffe in ihrem heutigen Entwicklungsstand nicht immer unbedenklich ist. Wie bereits erwähnt könnte aber unter Ausschaltung der aufgezeigten Nachteile auf Grund einer weiteren Entwicklung, infolge ihrer günstigen Eigenschaften, insbesondere der ausgezeichneten mechanischen, aus ihnen der Füllungswerkstoff der Zukunft werden. Die Gitterwerkstoffe weisen zwar eine leichte

Verbesserung der mechanischen Eigenschaften den Silikat- und Steinzementen gegenüber auf, der Löslichkeit nach sind sie aber einer Reihe dieser Vergleichspräparate unterlegen. Dies entspricht der häufigen Beobachtung, dass die Verbesserung einer Eigenschaft meist mit der Minderung einer anderen erkauft ist, wie ich einleitend bereits anführte. Wenn also somit auch die neueren Werkstoffe nicht den von ihnen erhofften wesentlichen Fortschritt auf dem Gebiet der Füllungsmaterialien gebracht haben, so ist es doch möglich, entsprechend den Anforderungen der jeweiligen Therapie aus der Fülle der Präparate das zu wählen, auf dessen spezielle Eigenschaften, sei es nun Festigkeit, Farbwirkung, Unschädlichkeit usw. besonders Wert zu legen ist. Es bleibt die Forderung nach einer einheitlichen, normierten und möglichst vielseitigen Prüfung zahnärztlicher Werkstoffe in Deutschland, die dem Zahnarzt zu einer exakten Indikation der Füllungstherapie verhilft. Zur Lösung dieser Aufgabe ein Weniges beigetragen zu haben, wäre der schönste Erfolg meiner Untersuchungen.

VIII. Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurden Untersuchungen über die Kantenfestigkeit, Schlagbiegefestigkeit, Haftintensität und Gewebewirkung von Silikat-, Stein- und Phosphatzementen sowie einigen autopolyperisierenden Kunststoffen durchgeführt. Dabei wurden bei den Zementen neben einer Reihe alteingeführter Präparate auch zwei neuere, sogenannte Gitterwerkstoffe, geprüft. Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte nach den Vorschriften der Normen des "National Bureau of Standarts", wodurch die Objektivität und gute Reproduzierbarkeit der Prüfung gesichert wurde. Von mir dazu angegebene Formen ergaben Probekörper von hoher Massgerechtigkeit.

Die Prüfung der Kanten- und Schlagbiegefestigkeit wurde mit dem "Dynstat" durchgeführt. Die Prüfung der Haftintensität erfolgte mit einer von A.J. Hattemer und Kübel konstruierten Apparatur. Die Gewebewirkung von schnellhärtenden Kunststoffen wurde an der Matte geprüft und zwar über einen Zeitraum von zweieinhalb Jahren. Den Ergebnissen dieser Prüfung entsprechend wurden zum Vergleich die entsprechenden Zementuntersuchungen anderer Autoren gegenübergestellt.

Die vergleichende Beurteilung der in allen diesen Prüfungen an den verschiedenen Werkstoffen gefundenen Resultate, wobei ergänzend auch die von anderer Seite ermittelte Löslichkeit einbezogen wurde, ergab die besten Werte der physikalisch-chemischen Eigenschaften bei den Kunststoffen, die aber ausser einer nicht mit Sicherheit zu verhütenden Pulpenschädigung auch über einen längeren Zeitraum hin möglicherweise die Gefahr einer evtl. cancerogenen Wirksamkeit in sich bergen könnten. Die Gitterwerkstoffe zeigten sich in der Summe ihrer Eigenschaften den entsprechenden Zementen nicht überlegen.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr.
Kluczka, danke ich für die gütige Überlassung
des Themas und seine freundlichen Ratschläge.

IX. Literaturverzeichnis.

1. Knappwost: Eigenschaften und Aufbau von Gitterwerkstoffen, DZZ, H. 6 1954.
2. Henkel: Vortrag Jena 1956.
3. Burkardt u. Effinger: Festigkeits- und Kontraktionsmessungen an Gitterwerkstoffen, DZZ, H. 4 1954.
Gitterwerkstoffe- neuartige plastisch verarbeitbare Füllungsmaterialien, Z.W., H. 24 1953.
4. Rottke: Untersuchungen über die sog. Kantenfestigkeit von Frontzahnfüllungen, Z.W. 1954 H. 10.
5. Reuss u. Bernhardt: Neue Silikatfüllungswerkstoffe, Zahnärztl. Praxis, 1955 Nr. VI/6.
6. Weikart: Zur Prüfung von Zementen auf ihre Festigkeit. DZZ., H. 1 1951.
7. Guttman: Medizinische Terminologie, Verl. Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien 1913.
8. Walkhoff: Lehrbuch der konserv. Zahnheilkunde, Berlin 1922.
9. Rebel: Konservierende Zahnheilkunde, Carl Hanser-Verlag, München 1950.
10. Steenbock: Zur Chemie der Zemente, in Kantorowicz, Klinische Zahnheilkunde, Bd. 1, Verl. Meuser, Berlin 1929.
11. Die beiden Tabellen stammen aus Skinner: The science of dental materials.
12. Schönbeck: Zahnärztliche Werkstoffkunde, Verl. J. A. Barth, Leipzig 1940.
13. Krieger: Mikroskopischer Beitrag zur Kenntnis des Abbindevorgangs der Zink-Phosphatzemente, Diss., Berlin 1937.
14. Kellermann u. Lauven: Tabellen aus: Über die Natur der Zahnzemente, DZZ, H. 7 1950.
15. Czerney: Die Zahnpulpa und die Zemente, DZZ., H. 22 1948.
16. Heyden u. Stolley: Kann das im Silikat-zement enthaltene Fluor Pulpenschäden hervorrufen? DZZ., H. 4 1952.
17. Dieck: Über methodische Prüfung der Silikat-zemente, DMFZ. 1922.
18. Dolder: Silikat-zementfüllung und Zahnpulpe. DZW., 1936.
19. Morgenstern: Untersuchungen der Silikat- und Phosphatzemente unter besonderer Berücksichtigung ihrer physikalischen Eigenschaften, Österr.-Ungar. Vierteljahres-Schr. f. Zahnheilkunde 1905.

20. Kulka: Über die wichtigsten mechanischen und einige chemischen Eigenschaften der Silicat- und Phosphatzemente. Österr. Ungar.- Jahreschrift f. Zahnheilkunde. 1907.
21. Creve, Chr.: Zur Chemie der Silikatzemente, DMfZ. 1906.
22. Fasoli: Pulpenschädigung durch Silikatzemente, DMfZ. 1923.
23. Heyden: Experimentelle Untersuchungen zur Frage der Pulpenschädigung durch Fluor und Silikatfüllungen, Stoma H. 3 1949.
24. Falk: Einführung in die Werkstoffkunde für Zahnärzte, C. Hanser-Verlag München, 1948.
25. Staudinger: Die Chemie der hochmolekularen Stoffe, Ber. d. dtsh. chem. Ges. 59, 1926.
26. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Verl. Springer, Berlin 1932.
27. Kern u. Kämmerer: Die organische Chemie der Kunststoffe, in Houben: Kunststoffe Bd 1,3. Aufl., Verl. Geest u. Portig, Leipzig 1953.
28. Häfeli: Aufbau und Eigenschaften von Dentalkunststoffen, SMfZ. Nr. 1 1947.
29. Wild: Über Zusammensetzung, Verarbeitung und Struktur der zur Herstellung von Prothesen am meisten verwendeten Acrylate, SMfZ. Nr. 11 1947.
30. Selbach: Geschichte, Theorie und Praxis massverarbeiteter Kunststoffe, DZZ., H. 17/18 1948.
31. Spreng: Mitteilungen über Auflösungserscheinungen an den Kunststoffen Palapont und Selitrol, SMfZ. 1953.
32. Santorik: Neue Untersuchungen über sog. selbstpolymerisierende Kunststoffe, SMfZ., Nr. 12 1950.
33. Schröder u. Santorik: Neue Untersuchungen über sog. selbstpolymerisierende Kunstharze, SMfZ. Nr. 6 1949.
34. Bauer, W.: Herstellung und Eigenschaften des Polymethacrylsäuremethylesters und seine Anwendung als organisches Glas in der Zahnheilkunde, Kunststoffe Nr. 1 1948, C.H.V. München.
35. Bauer, W.: Die Methacrylate in der Zahnheilkunde, DZZ, H. 18 1949.
36. Spreter v. Kreudenstein u. Busch: Über das Verhalten der Füllungen aus schnellhärtendem Kunststoff gegenüber dem Kaudruck. DZZ., H. 12 1951.
37. Castagnola: Des efforts faits par la science et l'industrie pour remédier aux défauts inhérents aux résines autopolymérisantes. SMfZ. Nr. 2 1953.
38. Kämmerer: Persönliche Mitteilung.

39. Rawitzer: Allgemeine Methoden der Materialprüfung bei der Untersuchung von Zahnzementen. DZW. 1932.
40. Weikart: Zur Frage der Prüfungsvorschriften für zahnärztliche Werkstoffe, DZZ, H. 24 1949.
41. Drum: Zur Vereinheitlichung der Materialprüfung in Deutschland, VDM-Nachrichten Nr. 2.
42. Paffenbarger: Dental Zinc Phosphate Cement (The Journal of the American Dental Association) Dez. 1937.
43. Paffenbarger, Schoonover, Souder: Dental Silicate Cement, Physical and Chemical Properties and a Specification (The J. of The A.D. Ass.) Jan. 1938.
44. Paffenbarger u.a.: American Dental Association Specification Nr. 9, for Dental Silicate Cement, First Revision, Effektive Juli 1 1950. (The J. of the A.D. Ass.) 1950.
45. Sterner, Rainer: Edelmetalllegierungen und Amalgame in der Zahnheilkunde, Verl., H. Meuser, Berlin 1930.
46. Nyffenegger: SMfZ., H. 1, S. 276 1929.
47. Weikart: Persönliche Mitteilung.
48. Weikart: Beiträge zur Bestimmung der Festigkeit von Silikatzementen, DMfZ., H. 19 1930.
49. Kuntze u. Nietsche: Untersuchungen von Kunststoffen auf Schlagbiegefestigkeit, Abh. d. Dtschen Material-Prüfanst., 2. Folge H. 1, Verl. Springer, Berlin.
50. Proell: Experimentelle Untersuchungen über die Ursache des Zahnpulpatodes unter Silikatzementfüllungen nebst theoretisch-praktischen Studien über Zemente und andere Füllungsmaterialien, DMfZ. 13. Jhr. 1913.
51. Niederstrasser: Untersuchungen über Phosphatzemente unter besonderer Berücksichtigung des Bayer-Phosphatzements, Diss., Heidelberg 1936.
52. Idolski;M.: Ist die Haftintensität des Zink-Phosphatzements auf die Bildung eines chemischen Zwischenkörpers zurückzuführen? Diss., Greifswald 1921.
53. Ruff: Beitrag zur experimentellen Bestimmung der Haftintensität der Zink-Phosphatzemente, Diss., Berlin 1937.
54. Hattemer, A.J. u. Kübel: Zur Frage der Prüfungsvorschriften für zahnärztliche Werkstoffe, DZZ. H. 18 1950.
55. Drum: Prüfungsvorschriften für Phosphatzemente, DZZ. H.24/49.
56. Spanner: Chemie und Verarbeitung der Zahnzemente, Dental Universum Nr. 1 1930.

Klebrigkeit und Haftintensität von Zink-Phosphatzementen, DZW. H. 23 1936.

57. Burkhardt: Vergleichende Untersuchungen über die Haftintensität von normalen und hydrophobierten Zahnzementen und deren Gewebeverträglichkeit, Diss. Mainz 1955.
58. Schoppe: Biologische Wirkung von Zementen mit antiseptischen Zusätzen, Diss., Mainz 1955.
59. Ketterl u. Kierse: Mechanische Untersuchungen über Palavit, DZZ. H. 13 1952.
60. Maegelin: Kann die Kunststofffüllung dem Zahnarzt heute schon empfohlen werden? DZZ. H. 23 1955.
61. Spreter v. Kreudenstein: Mittel und Schutz der Pulpa bei der Füllung mit schnellhärtendem Kunststoff, DZZ. H. 24, 1951.
62. Buchhorn und C.H. Fischer: Die Wasserstoffionenkonzentration des freiwerdenden Residualmonomers der schnellhärtenden Kunststoffe und ihre Bedeutung für die Pulpa. DZZ. H. 14 1953.
63. Strack: Für und wider den Kunststoff, DZZ. H. 4-11, 1947.
64. Docking: The present status of Self-Hardening resin in conservative Dentistry, Ref. g.a. Austral. Zahnärztekongress, Melbourne 1953.
65. Spreter v. Kreudenstein: Kann der schnellhärtende Kunststoff dem Zahnarzt heute schon empfohlen werden? DZZ. H. 23 1955.
66. Survey of compounds which have been tested from carcinogenic Activity. Public Health Service Publication 149 US. Government Printing Office 1951.
67. Schubert, L.: Über die Gewebeverträglichkeit einiger Kunstharz-Wurzelfüllungsmittel, DZZ. Nr. 5 1954.
68. Schmidt, O.: Zeitschr. f. physikalische Chemie (b) 42; 83-110, 1939.
69. Oppenheimer, B.S.; Oppenheimer, E.T. u. Stout: Transact. Ass. Amer.-Physicians Sec. exped. Biol. Med. 67, 1948.
70. Turner: Journal of the nat. Inst. 2, 81 1941.
71. Druckrey u. Schmähl: Cancerogene Wirkung v. Kunststofffolien, Zeitschr. f. Naturforschung 7 b, 353, 1952.
72. Meyer, H.: Über die Abreibfähigkeit zahnärztlicher Kunststoffe, DZZ. H. 3 1955.
73. Loebich: Moderne zahntechnische Werkstoffe, DZZ. H. 13, 1949.
74. Augustin: Untersuchungen über antibakterielle Wirkung und Gewebeverträglichkeit der Antiseptika, Rivanol und Surfen im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit in der konservierenden Zahnheilkunde, Diss. Mainz, 1955.
75. Hattener, A.J.: Gewebewirkung einiger Kunststoffe, DZZ. 1955, H. 15.

76. Wilke: Naturwissenschaft 38, 532 1951.
77. Posern: Die Wirkung von Palavit und Dentafil auf die Pulpa, Diss. Mainz 1952/53.
78. Hagemann: Über die Wirkung von Sevriton, Diss. Mainz 1953.
79. Riethe u. Hagemann: Z.R. Nr. 9/10 1954.
80. Kluczka: Z.R. Nr. 10 1953.
81. Hattemer, A.J. u. Schmidt, K.H.: Gewebewirkung von Kunststoffen, DZZ. H. 16 1956.
82. Götte, H.: Die Prothetische Versorgung von Oberkiefer-Gesichtsdefekten durch Kombination von Resektionsprothese und Epithese, DZZ. H. 10 1955.
83. Kuhn: Kritik der amerikanischen Prüfmethode an Hand vergleichender Untersuchungen von Zementen amerikanischer und deutscher Herkunft, Diss. Köln 1938.
84. Kleinsorgen: Aus der Praxis der Silikatzemente, DZW. Nr. 18 1909.
85. Pietsch: Untersuchungen für die Löslichkeit von Zahnzementen, Diss. Mainz 1955.

